

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 591**

51 Int. Cl.:

C10M 159/22 (2006.01)

C10M 169/04 (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: **30.04.2009 E 09159239 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2123740**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

20.05.2008 EP 08104039

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.11.2017

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
PO BOX 1 MILTON HILL BUSINESS AND
TECHNOLOGY CENTRE
ABINGDON OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

GREGORY, LAURA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 641 591 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

Campo de la invención

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

Antecedentes de la invención

10 Los motores de pistón tubular marinos generalmente usan combustible pesado ('HFO') para funcionamiento en mar abierto. El combustible pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta un 15% de asfaltenos, definida como la fracción de destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (por ejemplo, heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (por ejemplo, tolueno). Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante de motor como contaminantes vía el cilindro o las bombas de combustible e inyectores, y puede ocurrir entonces la precipitación de asfalto, manifestada en forma de "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos sobre una superficie de pistón puede actuar como una capa aislante, que puede dar como resultado la formación de grietas que a continuación se propagan por el pistón. Si una grieta se propaga por el pistón, los gases de combustión calientes pueden penetrar en el cárter, dando como resultado posiblemente una explosión del cárter.

15 Por lo tanto es muy deseable que los aceites de motor de pistón tubular ('TPEO's) prevengan o inhiban la precipitación de asfalto. La técnica anterior describe modos de hacer esto.

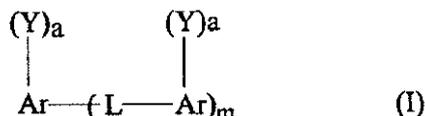
20 El documento WO 96/26995 describe el uso de un fenol substituido con hidrocarbilo para reducir la "pintura negra" en un motor diésel. El documento WO 96/26996 describe el uso de un desemulsionador para emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, un polioxialquilenopolialcohol, para reducir la "pintura negra" en motores diésel. El documento US-B2-7.053.027 describe el uso de uno o más detergentes de carboxilato metálico sobrebasificado en combinación con un aditivo antidesgaste en un TPEO libre de dispersante.

25 Las técnicas descritas en la técnica anterior, sin embargo, generalmente no tienen éxito cuando el material base lubricante predomina en un aceite base del Grupo II. La presente invención mejora este problema empleando relaciones específicas de detergentes de carboxilato metálico sobrebasificado de índice de basicidad definido.

30 El documento JP 2005-263861A describe composiciones de aceite lubricante que tienen estabilidad de almacenamiento mejorada en un depósito de almacenamiento durante el uso prolongado, excelente detergencia a altas temperaturas y menos incremento de viscosidad cuando están mezcladas con hollín. La composición de aceite lubricante incluye aceite base, (A) un salicilato de metal alcalino o un salicilato de metal alcalinotérreo y/o una de sus sales sobrebasificadas que tiene un grupo hidrocarbonado con 20 a 40 carbonos y un valor de base de menos de 240 mgKOH/g y/o una relación de metal de menos de 4,5, y (B) un detergente metálico que tiene un valor de base de 240 mgKOH/g o más y/o una relación de metal de 4,5 o más.

35 El documento EP 1 889 896A se refiere al problema de la dispersancia de asfalto, que se resuelve por el uso de una composición de aceite lubricante que incluye:

- por lo menos 40% en masa de un aceite de viscosidad lubricante;
- por lo menos un detergente metálico sobrebasificado; y
- por lo menos un compuesto de fórmula (I) y/o (II):



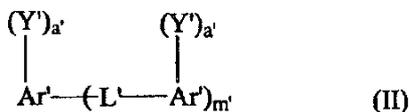
40 en la que cada Ar independientemente representa un resto aromático que tiene de 0 a 3 substituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, ariloxi, ariloxialquilo, hidroxil, hidroxialquilo, halo y sus combinaciones;

cada L es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;

45 cada Y es independientemente $-OR^{1n}$ o un resto de la fórmula $H(O(CR^1_2)_n)_yX-$, en la que X se selecciona del grupo que consiste en $(CR^1_2)_z$, O y S; R^1 y $R^{1'}$ se selecciona cada uno independientemente de H, alquilo de C_1 a C_6 y arilo; R^{1n} se selecciona de alquilo de C_1 a C_{100} y arilo; z es de 1 a 10; n es de 0 a 10 cuando X es $(CR^1_2)_z$, y de 2 a 10 cuando X es O o S; e y es de 1 a 30;

cada a es independientemente de 0 a 3, con la condición de que por lo menos un resto Ar tiene por lo menos un grupo Y; y

m es de 1 a 100;



5 en la que:

cada Ar' independientemente representa un resto aromático que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxilquilo, hidroxil, hidroxialquilo, aciloxi, aciloxialquilo, aciloxialcoxi, ariloxi, ariloxialquilo, ariloxialcoxi, halo y sus combinaciones;

10 cada L' es independientemente un resto de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;

15 cada Y' es independientemente un resto de la fórmula ZO- o Z(O(CR²₂)_n)_yX⁻, en la que X' se selecciona del grupo que consiste en (CR²₂)_z, O y S; R² y R² cada uno independientemente se seleccionan de H, alquilo de C₁ a C₆ y arilo; z' es de 1 a 10; n' es de 0 a 10 cuando X' es (CR²₂)_{z'}, y de 2 a 10 cuando X' es O o S; y' es de 1 a 30; Z es H, un grupo acilo, un grupo poliacilo, un grupo éster de lactona, un grupo éster de ácido, un grupo alquilo o un grupo arilo;

cada a' es independientemente de 0 a 3, con la condición de que por lo menos un resto Ar' tiene por lo menos un grupo Y' en el que Z no es H; y

m' es de 1 a 100.

Sumario de la invención

20 Un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión que comprende o está hecho mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad mayoritaria, que contiene 50% en masa o más de material base del Grupo II, y, en cantidades minoritarias respectivas,

25 (A) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarburo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de 5,5 o mayor, en el que el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 9 a 30 átomos de carbono; y

(B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarburo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebasificado que tiene un índice de basicidad en el intervalo de 2,5 a 4, en el que el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 14 a 19 átomos de carbono;

30 en la que la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 1 o menos; teniendo la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular un TBN usando la ASTM D2896 de 20 a 60; en la que la concentración de aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa.

35 Un segundo aspecto de la invención es un método de funcionamiento de un motor marino de velocidad media de ignición por compresión de pistón tubular que comprende

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

(B) lubricar el cárter del motor con una composición como se define anteriormente en el primer aspecto.

40 Un tercer aspecto de la invención es el uso de detergentes (A) y (B), como se define anteriormente en el primer aspecto, en una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión, composición que comprende un aceite de viscosidad lubricante que contiene 50% en masa o más de un material base del Grupo II, para reducir la precipitación de asfalteno durante el funcionamiento del motor y su lubricación por la composición; en la que la concentración de aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa; y en la que la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 1 o menos.

45 En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, siempre y cuando se usan, tienen los significados asignados a continuación:

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

“índice de basicidad” quiere decir la relación de equivalentes del metal total al total de ácido orgánico en un detergente sobrebasificado. En el caso de detergentes de salicilato, como se usan en esta invención, es numéricamente la misma que la “relación de metal” que se define en “Chemistry and Technology of Lubricants”, 1992, editado por Mortier and Orszulik;

5 “que comprende” o cualquier palabra semejante especifica la presencia de características, etapas, o números o componentes expresados, pero no excluye la presencia o adición o una o más de otras características, etapas, números enteros, componentes o sus grupos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o similares pueden estar incluidas dentro de “comprende” o similares, en las que “consiste esencialmente en” permite la inclusión de substancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

10 “cantidad mayoritaria” quiere decir en exceso del 50% en masa de una composición;

“cantidad minoritaria” quiere decir menos del 50% en masa de una composición;

“TBN” quiere decir número base total tal como se mide por la ASTM D2896.

Además en esta memoria descriptiva:

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

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

“contenido de cenizas sulfatadas” es como se mide por la ASTM D874;

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

“KV100” quiere decir viscosidad cinemática a 100°C tal como se mide por la ASTM D445.

20 Además, se comprenderá que varios componentes usados, esenciales así como óptimos y usuales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como un resultado de cualquiera de tales reacciones.

Además, se entiende que cualquier límite superior e inferior de cantidad, gama y proporción establecidos aquí se puede combinar de manera independiente.

Descripción detallada de la invención

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

Aceite de viscosidad lubricante

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

30 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácido de los tipos parafínicos, nafténicos y parafínico-nafténico mixtos. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o de esquisto también sirven como aceites base útiles.

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

40 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados, en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Éstos están ejemplificados por polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxilalquileo (por ejemplo, éter de metilpoliiso-propilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y poli-carboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos mixtos de C₃-C₈ y diéster de oxoácido de C₁₃ de tetraetilenglicol.

50 Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dímero, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol

5 hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoeter 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 diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster 2-etilhexílico de ácido linoleico dímero y el éster complejo formado haciendo reaccionar 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 aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polialcoholes y ésteres de polialcohol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

10 Los aceites a base de silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-silicona 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-butilfenilo), 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 (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

15 Los aceites no refinados, refinados y refinados se pueden usar en lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto que el
 20 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 disolvente, extracción con ácido o base, filtración y percolación son conocidas por los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procesos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero comienzan con aceite que ya se ha utilizado en servicio. Tales aceites re-refinados también se conocen como aceites recuperados o reprocesados y se
 25 someten a menudo a procesado adicional usando técnicas para eliminar aditivos agotados y productos de descomposición de aceite.

Las definiciones para los materiales base y aceites base en esta invención son las mismas que las encontradas en la publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum, 1 Diciembre 1998. Dicha publicación clasifica los
 30 materiales base como sigue:

- a) Los materiales base del Grupo I contienen menos del 90 por ciento de saturados y/o más del 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 e inferior a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- 35 b) Los materiales base del Grupo II contienen más del 90 por ciento de saturados y menos de o igual al 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- c) Los materiales 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 o igual a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- 40 d) Los materiales base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Los materiales base del Grupo V incluyen todos los demás materiales base no incluidos en los Grupos I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para el material 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

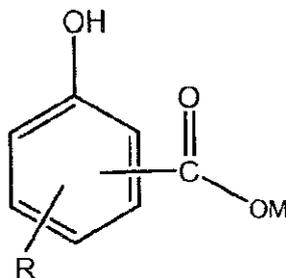
Como se expone, el aceite de viscosidad lubricante contiene 50% en masa o más de un material base del Grupo II. Preferentemente contiene 60, tal como 70, 80 o 90% en masa o más de un material base del Grupo II. El aceite de viscosidad lubricante puede ser substancialmente todo material base del Grupo II.

Detergente metálico sobrebasificado ((A) y (B))

- 5 Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominados, a veces, tensioactivos. Generalmente, comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Los detergentes metálicos sobrebasificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como la capa exterior de una micela base metálica (por ejemplo, carbonato), se pueden proporcionar incluyendo grandes cantidades de base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un
- 10 óxido o hidróxido, con un gas ácido, tal como dióxido de carbono.

En la presente invención, los detergentes metálicos sobrebasificados (A) y (B) son cada uno detergentes metálicos sobrebasificados de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo, preferentemente de salicilato sustituido con hidrocarbilo.

- 15 "Hidrocarbilo" quiere decir un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula vía un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir, átomos distintos de carbono e hidrógeno, con tal de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar alquilo y alquenilo. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado típicamente tiene la estructura mostrada:



- 20 en la que R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y más preferentemente 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 metal alcalinotérreo (por ejemplo, calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere calcio o magnesio; es especialmente preferido 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
- 25 posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

- Los ácidos hidroxibenzóicos se preparan típicamente por carboxilación, por el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso, se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) mezclados con fenol sin carboxilar. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser sulfurados o sin sulfurar, y se pueden modificar químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos para sulfurar un ácido hidroxibenzóico sustituido con
- 30 hidrocarbilo son bien conocidos por los expertos en la técnica, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

En ácidos hidroxibenzóicos sustituidos con hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo es alquilo (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada), y los grupos alquilo contienen de 9 a 30, especialmente de 14 a 19 átomos de carbono.

- 35 El término "sobrebasificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor de uno. El término "sub-basificado" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes de resto metálico al resto de ácido es mayor de 1, y hasta alrededor de 2.

- 40 Por "tensioactivos de sal de calcio sobrebasificados" se entiende un detergente sobrebasificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero típicamente por lo menos 80, más típicamente por lo menos 90, por ejemplo, por lo menos 95% en moles, de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones calcio. Los cationes distintos del calcio se pueden derivar, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrebasificado de una sal tensioactiva en la que el catión es un metal distinto del calcio.
- 45 Preferentemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

Los detergentes metálicos sobrebasificados carbonatados típicamente comprenden nanopartículas amorfas. Adicionalmente, hay descripciones de materiales de nanopartículas que comprenden carbonato en las formas de

calcita y vaterita cristalinas.

La basicidad de los detergentes se puede expresar también en forma de un número de base total (TBN). Un número de base total es la cantidad de ácido necesario para neutralizar toda la basicidad del material sobrecarboxilado. El TBN se puede medir usando la ASTM estándar D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un

5 bajo TBN (es decir, un TBN de menos de 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150), o un TBN alto (es decir, un TBN de más de 150, tal como 150-500).

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrecarboxilados se pueden preparar por cualquiera de las técnicas empleadas en la técnica. Un método general es el siguiente:

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

15 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrecarboxilados se puede preparar por medio de un procedimiento de sobrecarboxilación continuo o discontinuo.

La base metálica (por ejemplo, hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferentemente cal (hidróxido de calcio), se puede cargar en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, como las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga adicional de hidróxido de calcio, el

20 tratamiento de dióxido de carbono de la etapa anterior no necesita ser completo. A medida que avanza la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidal dispersar en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

La carbonatación se puede efectuar en una o más etapas en un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores de alcohol. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar

25 durante cada etapa de adición. Las fases en las que las temperaturas se elevan, y opcionalmente se reducen a continuación, pueden preceder a etapas de carbonatación adicionales.

El disolvente hidrocarbonado volátil de la mezcla de reacción es preferentemente un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor de alrededor de 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertos beneficios, por ejemplo, velocidades de filtración mejoradas, y los ejemplos

30 de disolventes apropiados son tolueno, sileno, y etilbenceno.

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

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

35 apropiados.

Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción se calienta típicamente a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 130°C, para retirar materiales volátiles (agua y cualquier alcohol y disolvente hidrocarbonado restantes). Cuando la síntesis es completa, el producto en bruto es turbio como resultado

40 de la presencia de sedimentos suspendidos. Se clarifica, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada de disolvente.

Los productos se usan generalmente en forma de una disolución de aceite. Si la mezcla de reacción contiene insuficiente aceite para retener una disolución de aceite después de la retirada de los compuestos volátiles, se debe

añadir aceite adicional. Esto puede ocurrir antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada de disolvente.

45 Los materiales adicionales pueden formar una parte integral del detergente metálico sobrecarboxilado. Estos, por ejemplo, pueden incluir ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos de cadena larga. Los ácidos carboxílicos apropiados incluyen ácidos esteárico y oleico, y ácidos poliisobutileno(PIB)succínicos.

Como se expone, el detergente (A) metálico sobrecarboxilado tiene un índice de basicidad de 5,5 o mayor y el detergente (B) metálico sobrecarboxilado tiene un índice de basicidad en el intervalo de 2,5 a 4,0. Preferentemente, el

50 índice de basicidad del detergente (A) metálico está en el intervalo de 5,5 a 9, más preferentemente en el intervalo de 6 a 8. El índice de basicidad del detergente (B) metálico está en el intervalo de 2,5 a 4, preferentemente en el intervalo de 2,5 a 3,5.

También como se expone, la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 1 o menos. Preferentemente la relación está en el entorno de 0,8 o menos; más preferentemente la relación está en el entorno de 0,6 o menos.

5 La concentración de aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25, preferentemente de 2 a 20, más preferentemente de 5 a 18% en masa.

Co-aditivos

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

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

20 Las formulaciones finales en forma de aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente 30, preferentemente de 10 a 28, más preferentemente de 12 a 24% en masa del(de los) paquete(s), siendo el resto aceite base. El aceite de motor de pistón tubular tiene un TBN de la composición (usando la ASTM D2896) de 20 a 60, preferentemente de 25 a 55, más preferentemente de 30 a 45.

Ejemplos

La presente invención está ilustrada pero de ningún modo limitada por los siguientes ejemplos.

Componentes

Se usaron los siguientes componentes:

30 (A): un detergente de salicilato de calcio que tiene un TBN de 350 mg de KOH/g y un índice de basicidad de 6,0

(B): un detergente de salicilato de calcio que tiene un TBN de 225 mg de KOH/g y un índice de basicidad de 3,0

Aceite base: aceite base del Grupo II de la API

Anhídrido poliisobutilenosuccínico ("PIBSA")

35 Paquete de aditivo suplementario (1,6% en masa en lubricante acabado): un dispersante de imida que proporciona 203 ppm de N en el lubricante acabado, un dialquilditiofosfato de cinc que proporciona 336 ppm de P en el lubricante acabado, y un desemulsionante que proporciona 0,01% en masa en el lubricante acabado.

Lubricantes

40 Se mezcló una selección de los componentes anteriores para dar una selección de lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia para propósitos de comparación. Las composiciones lubricantes se muestran en la tabla a continuación bajo el encabezamiento RESULTADOS.

Ensayos

45 Cada lubricante se ensayó para evaluar la dispersancia de asfalteno usando dispersión de luz según el método de reflectancia de luz enfocada (Focused Beam Reflectance Method, "FBRM"), que predice la aglomeración de asfalteno y, por consiguiente, la formación de "lodo negro".

50 El método de ensayo de FBRM se dio a conocer en el 7th International Symposium on Marine Engineering, Tokio, 24-28 de Octubre de 2005, y se publicó en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en los Conference Proceedings. Se dieron a conocer detalles adicionales en el Congreso CIMAC, Viena, 21-24 de Mayo de 2007 y se publicaron en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines – An Additive Approach" en los Congress Proceedings. En este último

documento, se da a conocer que, usando el método de FBRM, es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predicen el rendimiento para sistemas lubricantes basados en materiales base tanto del Grupo I como del Grupo II. Las predicciones del rendimiento relativo obtenido del FBRM fueron confirmadas por ensayos de motores en motores diésel marinos.

5 La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica, a través de los cuales viaja la luz láser para llegar a la punta de la sonda. En la punta, un elemento óptico enfoca la luz láser en un pequeño punto. El elemento óptico se gira de modo que el haz enfocado realice un barrido en una trayectoria circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen por delante de la ventana, cruzan la trayectoria de barrido, generando luz retrodispersada por las partículas individuales.

10 El haz láser de barrido viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas están efectivamente estacionarias. A medida que el haz enfocado llega a un borde de la partícula hay un incremento de la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad se reducirá cuando el haz enfocado alcanza el otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión incrementada. El período de tiempo de la retrodispersión desde una partícula se multiplica por la velocidad de barrido y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos sobre el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerda, un gráfico de los números de longitudes de cuerda (partículas) medidos como una función de las dimensiones de longitud de cuerda en micrómetros. A medida que las medidas se realizan en tiempo real, se puede calcular y realizar un seguimiento de la estadística de una distribución. Típicamente, el FBRM mide decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que da como resultado una distribución robusta del número por cada longitud de cuerda. El método proporciona una medida absoluta de la distribución de tamaños de partícula de las partículas de asfalteno.

La sonda de reflectancia de haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento se usó en una configuración para dar 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 las cuentas medias por segundo se pueden usar como una determinación cuantitativa de la dispersancia de asfalteno. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta solicitud, la tasa media de conteo (en todo el intervalo de tamaños) se monitorizó usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones de lubricante se calentaron a 60°C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura llegó a 60°C, la sonda de FBRM se insertó en la muestra y se realizaron medidas durante 15 minutos. Se introdujo una alícuota de combustible pesado (10% peso/peso) en la formulación de lubricante, con agitación, usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor para las cuentas medias por segundo cuando la tasa de conteo había llegado a un valor de equilibrio (típicamente después de 1 hora).

Los detergentes de salicilato metálico sobrebasificados se ensayaron en material base del Grupo II 600 R de Chevron.

35 **Resultados**

Los resultados del ensayo anterior se resumen en la tabla a continuación en la que los ejemplos de la invención se indican por números y los ejemplos de referencia por letras.

Ejemplo	Relación (A):(B)	PIBSA	Contenido de Grupo 1	TBN	Cuentas medias/s
X	3,13	0,9	-	39,2	436
Y	1,41	0,3	4	39,7	237
Z	1,28	1,2	-	40,7	305
1	0,29	0,4	4	39,5	110
2	0,78	1,1	-	40,9	122
3	0,31	1,2	-	41,6	25

40 Los resultados muestran que, a TBN's comparables, la dispersancia de asfalteno mejora notablemente a relaciones menores de (A) a (B) en los Ejemplos 1 a 3 cuando se compara con los Ejemplos X, Y y Z.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión que comprende o preparada mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad mayoritaria, que contiene 50% en masa o más de material base del Grupo II, en cantidades minoritarias respectivas,
- 5 (A) un detergente de hidroxibenzoato substituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebasificado que tiene un índice de basicidad de 5,5 o mayor, en el que el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 9 a 30 átomos de carbono; y
- 10 (B) un detergente de hidroxibenzoato substituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebasificado que tiene un índice de basicidad en el intervalo de 2,5 a 4, en el que el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 14 a 19 átomos de carbono;
- en la que la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 1 o menos; teniendo la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular un TBN, usando la ASTM D2896, de 20 a 60; en la que la concentración de aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa.
- 15 2. La composición según la reivindicación 1, en la que el metal en (A) y en (B) es calcio.
3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el hidroxibenzoato substituido con hidrocarbilo en (A) y (B) es un salicilato.
- 20 4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aceite de viscosidad lubricante contiene más de 60% en masa de un material base del Grupo II.
5. Un método de funcionamiento de un motor marino de velocidad media de ignición por compresión de pistón tubular que comprende
- (A) cargar el motor con un combustible pesado; y
- 25 (B) lubricar el cárter del motor con una composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
6. El uso de detergentes (A) y (B), como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión, composición que comprende un aceite de viscosidad lubricante que contiene 50% en masa o más de un material base del Grupo II, para reducir la precipitación de asfaleno durante el funcionamiento del motor y su lubricación por la composición; en el que la concentración de aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 25% en masa; y en el que la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 1 o menos.
- 30