

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 437**

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 09159235 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 2123739**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

20.05.2008 EP 08104038

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

29.11.2017

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 2 644 437 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 encendido por compresión (diesel) de velocidad media cuatro tiempos y la lubricación de dicho motor.

Antecedentes de la invención

10 Los motores marinos de pistón tubular utilizan generalmente Fuelóleo Pesado ('HFO') para la operación mar adentro. El Fuelóleo Pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluye hasta un 15% de asfaltenos, definido como la fracción de destilado de petróleo insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (p. ej. heptano) pero soluble en disolventes aromáticos (p. ej. tolueno). Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante del motor como contaminantes ya sea a través del cilindro o de las bombas de combustible e inyectores, y la precipitación de asfaltenos puede entonces ocurrir, manifestada como "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos sobre una superficie del pistón puede actuar como una capa aislante, lo que puede dar lugar a la formación de grietas que luego se propaguen a través del pistón. Si una fisura se desplaza a través del pistón, los gases de combustión calientes pueden entrar en el cárter, resultando posiblemente en una explosión del cárter.

Por lo tanto, es altamente deseable que los aceites de motor de pistón tubular ('TPEO's) prevengan o inhiban la precipitación de asfaltenos. La técnica anterior describe maneras de hacer esto.

20 El documento WO 96/26995 describe el uso de un fenol sustituido con un hidrocarbilo para reducir la "pintura negra" en un motor diesel. El documento WO 96/26996 describe el uso de un desemulsionante de agua en aceite, por ejemplo, un poliol de polioxialqueno, para reducir la "pintura negra" en motores diesel. El documento US-B2-7,053,027 describe el uso de uno o más detergentes de carboxilato metálico sobrebasificados en combinación con un aditivo antidesgaste en un TPEO libre de dispersante.

25 Los métodos descritos en la técnica anterior no tienen, sin embargo, generalmente éxito cuando el componente de la base lubricante es predominantemente un aceite base del Grupo II. La presente invención mejora este problema empleando relaciones específicas de detergentes de carboxilato metálico sobrebasificado de un índice de basicidad definido.

30 El documento JP 2005-263861A describe composiciones de aceites lubricantes que tienen una estabilidad de almacenamiento mejorada en un tanque de almacenamiento durante uso prolongado, excelente detergencia a altas temperaturas y menor aumento de la viscosidad cuando hay hollín entremezclado. La composición del aceite lubricante incluye aceite base, (A) un salicilato de metal alcalino o salicilato de metal alcalinotérreo y/o una sal sobrebasificada del mismo con un grupo hidrocarburo con 20 a 40 carbonos y un valor base de menos de 240 mgKOH/g y/o una proporción de metal de menos de 4,5, y (B) un detergente metálico con un valor base de 240 mgKOH/g o más y/o una proporción de metal de 4,5 o más.

35 El documento EP 1 889 896A hace referencia al problema de la dispersión de asfaltenos, que resuelve mediante el uso de una composición de aceite lubricante que incluye:

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



en donde cada Ar representa independientemente una fracción aromática que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, ariloxi, ariloxialquilo, hidroxi, hidroxialquilo, halo y combinaciones de los mismos;

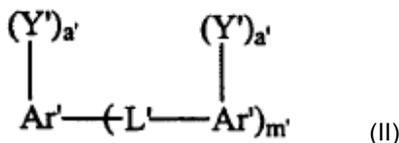
45 cada L es independientemente una fracción de unión que comprende un enlace sencillo carbono-carbono o un grupo de unión;

cada Y es independientemente $-\text{OR}^{1*}$ o una fracción de fórmula $\text{H}(\text{O}(\text{CR}^{1*}_2)_n)_y\text{X}-$, en el que X se selecciona del grupo que consiste en $(\text{CR}^{1*}_2)_z$, O y S; R^1 y R^{1*} son cada uno independientemente seleccionados de entre H, C_1 a C_6 alquilo

y arilo; R¹ⁿ se selecciona de C₁ a C₁₀₀ alquilo y arilo; z es de 1 a 10; n es de 0 a 10 cuando X es (CR¹₂)_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 al menos una fracción Ar lleve al menos un grupo Y; y m sea de 1 a 100;

5



En donde:

cada Ar' representa independientemente una fracción aromática que tiene de 0 a 3 sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en alquilo, alcoxi, alcoxialquilo, hidroxilo, hidroxialquilo, aciloxi, aciloxialquilo, aciloxialcoxi, ariloxi, ariloxialquilo, ariloxialcoxi, halo y combinaciones de los mismos;

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

15 cada Y' es independientemente una fracción de la fórmula ZO- o Z(O(CR²₂)_n)_yX⁻, en donde X' se selecciona del grupo que consiste en (CR²₂)_z, O y S; R² y R² se seleccionan cada uno independientemente de H, C₁ a C₆ alquilo 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 al menos una fracción Ar' lleve al menos un grupo Y' en el que Z no sea H; y

m' sea de 1 a 100.

Resumen 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 encendido por compresión de velocidad media que comprende o se hace mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene 50% en masa o más de un componente base del Grupo II, y, en cantidades menores respectivas,

25 (A) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebásificado con un índice de basicidad de 5,5 o superior, en donde el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 9 a 30 átomos de carbono; y

30 (B) un detergente hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebásificado, con un índice de basicidad de 2 o menos, en donde el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 14 a 19 átomos de carbono; en donde la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 10 o menos; la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular con un TBN, usando ASTM D2896, de 20 a 60; y en donde la tasa de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 20% en masa.

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

(A) la alimentación del motor con un fuelóleo pesado; y

(B) la lubricación del cárter del motor con una composición de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

40 Un tercer aspecto de la invención es el uso de detergentes (A) y (B), como se definen en el primer aspecto de la invención, en una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de encendido por compresión de velocidad media, cuya composición comprende un aceite de viscosidad lubricante que contiene 50% en masa o más de un componente base del Grupo II, para reducir la precipitación de asfalteno durante el funcionamiento del motor y su lubricación por la composición; y en donde la tasa de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 20% en masa; y en donde la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 10 o menos.

45

En esta especificación, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando se usen, tienen los significados atribuidos a continuación:

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

5 "índice de basicidad" significa la relación equivalente del total de metal al total de ácido orgánico en un detergente sobrebásificado. En el caso de detergentes de salicilato, tal como se utiliza en esta invención, es numéricamente lo mismo que 'relación de metal' lo cual se define en "Chemistry and Technology of Lubricants", 1992, editado por Mortier y Orszulik;

10 "que comprende" o cualquier palabra análoga especifica la presencia de características mencionadas, pasos o números enteros o componentes, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, pasos, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o análogas pueden incluirse dentro de "comprende" o análogas, donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características de la composición a la que se aplica;

"cantidad mayoritaria" significa más del 50% en masa de una composición;

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

"TBN" significa el número de base total medido por ASTM D2896.

Además, en esta especificación:

15 "contexto de calcio" se mide según la norma ASTM 4951;

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

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

"contenido de azufre" se mide por ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100°C medido por ASTM D445.

20 Además, se entenderá que los diversos componentes utilizados, tanto esenciales como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo las condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención proporciona también el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquiera de tales reacciones.

Además, se entiende que cualesquiera límites superior e inferior de cantidad, rango y relación establecidos en el presente documento pueden combinarse de manera independiente.

25 Descripción detallada de la invención

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

Aceite de viscosidad lubricante

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

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

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

45 Polímeros e interpolímeros de óxido de alquileno y derivados de los mismos donde los grupos terminales hidroxilo han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por los polímeros de polioxialquileno preparados mediante polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileno (p. ej., éter de metil - poliiso - propilenglicol con un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de poli-etilenglicol con un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres mixtos de ácidos grasos C₃-C₈ y diéster de oxoácido C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p. ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido

subérico, ácido sebásico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (p. ej. alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di (2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el dímero del diéster de 2-etilhexilo de ácido linoleico, y el éster complejo que se forma haciendo reaccionar un mol de ácido sebásico 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 polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

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

Los aceites no refinados, refinados y re-refinados pueden usarse en los 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, aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de destilación de retorta; aceite de 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 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 son conocidos por los expertos en la técnica, tales como la destilación, la extracción con disolventes, la extracción con ácido o base, la filtración y percolación. Los aceites re-refinados se obtienen por procesos similares a los utilizados para proporcionar aceites refinados, pero se parte de aceite que ya ha sido utilizado en servicio. Tales aceites re-refinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados y a menudo son sometidos a un procesamiento adicional usando técnicas para eliminar aditivos agotados y productos de descomposición del aceite.

Las definiciones para los componentes base y aceites base en esta invención son los mismos que los que se encuentran en la publicación del Instituto Americano del Petróleo (API) "Sistema de Certificación y Licencia del Motor de Aceite", Departamento de Servicios de la Industria, Decimocuarta Edición, Diciembre de 1996, Adenda 1, Diciembre 1998. Dicha publicación clasifica los componentes base de la siguiente manera:

a) Componentes 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 y menor de 120 utilizando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

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

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

d) Componentes base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

e) Componentes base del Grupo V incluyen todos los demás componentes base no incluidos en los Grupos I, II, III, o IV.

Los métodos analíticos para los Componentes Base se tabulan a continuación:

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

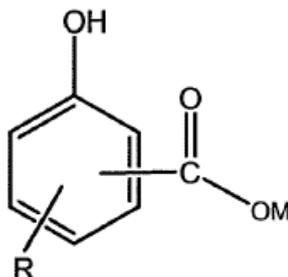
Como se ha indicado, el aceite de viscosidad lubricante contiene 50% en masa o más de un componente base de Grupo II. Preferiblemente, contiene 60, tanto como 70, 80 o 90% en masa o más de un componente base de Grupo II. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo el componente base del Grupo II.

5 Detergente metálicos sobrebasificados ((A) y (B))

Un detergente metálico es un aditivo basado en los denominados "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominados 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 de base metálica (p. ej., carbonato), pueden proporcionarse incluyendo grandes cantidades de la base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

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

15 "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 distintos de carbono e hidrógeno, siempre que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar el alquilo y el alquenilo. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrebasificado tiene normalmente la estructura que se muestra:



20 En donde R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y más preferiblemente un grupo alquilo, incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. M es un metal alcalino (p. ej., litio, sodio o potasio) o un metal alcalinotérreo (p. ej., calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere el calcio o el magnesio; se prefiere especialmente 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.

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

35 En los ácidos hidroxibenzoicos 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.

El término "sobrebasificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes de la fracción metálica con el número de equivalentes de la fracción ácida es mayor que uno. El término "de base baja" se utiliza para describir detergentes metálicos en los que la relación equivalente de la fracción metálica a la fracción ácida es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

40 Por "sal de calcio de tensioactivos sobrebasificada" se entiende un detergente sobrebasificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero normalmente al menos el 80, más normalmente al menos el 90, por ejemplo al menos el 95, en % molar de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones de calcio. Los cationes distintos del calcio pueden derivarse, 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 Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también de calcio.

Los detergentes metálicos carbonatados sobrebásificados comprenden normalmente nanopartículas amorfas. Adicionalmente, hay descripciones de materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en las formas de calcita cristalina y vaterita.

5 La basicidad de los detergentes también se puede expresar como un número total de base (TBN). Un número total de base es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebásificado. El TBN se puede medir usando la norma ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (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 mayor de 150, tal como 150-500).

10 Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebásificados pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos empleados en la técnica. Un método general es el siguiente:

1. La neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico ligeramente sobrebásificado, en una mezcla disolvente que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
- 15 2. Carbonatación para producir carbonato metálico coloidalmente disperso seguido de un período de post-reacción;
3. Eliminación de sólidos residuales que no están coloidalmente dispersos; y
4. Destilación por arrastre para eliminar disolventes del proceso.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrebásificados se pueden fabricar por un proceso de sobrebásificación discontinuo o continuo.

20 La base metálica (p. ej., hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido cálcico), puede cargarse en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, al igual que las cargas del dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga de hidróxido de calcio adicional, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa anterior no necesita ser completo. A medida que transcurre la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidal dispersadas en la mezcla de
25 disolvente de hidrocarburo volátil y aceite de hidrocarburo no volátil.

La carbonatación puede efectuarse en una o más etapas a lo largo de una gama de temperaturas 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 las temperaturas se elevan, y opcionalmente, 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 con un punto de ebullición no mayor que aproximadamente 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertos beneficios, p.ej. mejores velocidades de filtración, y ejemplos de disolventes adecuados son tolueno, xileno y etilbenceno.

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

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

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

45 Los productos se utilizan generalmente como una solución de aceite. Si la mezcla de reacción no contiene aceite suficiente para retener una solución de aceite después de la eliminación de los volátiles, se debe añadir más aceite. Esto puede ocurrir antes, o en un punto intermedio, o después de la eliminación del disolvente.

50 Materiales adicionales pueden formar parte integrante del detergente metálico sobrebásificado. Éstos pueden, por ejemplo, incluir ácidos mono- o di-carboxílicos alifáticos de cadena larga. Los ácidos carboxílicos adecuados incluyen ácidos esteárico y oleico, y ácidos poliisobutileno (PIB) succínicos.

Como se ha indicado, el detergente metálico sobrebásificado (A) tiene un índice de basicidad de 5,5 o mayor y el detergente metálico sobrebásificado (B) tiene un índice de basicidad de 2 o menos. Preferiblemente, el índice de basicidad del detergente metálico (A) está en el intervalo de 5,5 a 9, más preferiblemente en el intervalo de 6 a 8.

Preferiblemente, el índice de basicidad del detergente metálico (B) está en el intervalo de 1 a 2 más preferiblemente en el intervalo de 1,2 a 1,7.

5 También como se ha indicado, la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 10 o menos. Preferiblemente, la relación es 8 o menos; más preferiblemente la relación es 6 o menos.

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

Co-aditivos

10 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender otros aditivos, diferentes de y adicionales a (A) y (B). Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilo ditiofosfatos de zinc, 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 los aditivos (A) y (B) pueden añadirse simultáneamente al aceite base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del (de los) paquete(s) de aditivos en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezclado acompañado de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El (los) paquete(s) de aditivos se formularán normalmente para contener el (los) aditivo(s) en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el (los) paquete (s) de aditivo (s) se combinan con una cantidad predeterminada de lubricante base. Por lo tanto, los aditivos (A) y (B), de acuerdo con la presente invención, se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, lo más preferiblemente de 8 a 60, % en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

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

Ejemplos

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

Componentes

30 Se utilizaron los siguientes componentes:

(A): un detergente de salicilato de calcio con un TBN de 350 mg de KOH/g y un Índice de Basicidad de 6,0

(B): un detergente de salicilato de calcio con un TBN de 64 mg de KOH/g y un Índice de Basicidad de 1,3

Aceite Base: Aceite base API Grupo II

Anhídrido succínico de poliisobutileno ("PIBSA")

35 Paquete suplementario de aditivos (1,6 % en masa de lubricante acabado): un dispersante imida que proporciona 203 ppm de N en el lubricante acabado, un dialquilditiofosfato de zinc 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 proporcionar una selección de lubricantes para motores marinos de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia con fines de comparación. Las composiciones lubricantes se muestran en la tabla siguiente bajo el encabezado RESULTADOS.

Ensayos

45 Cada lubricante se ensayó por dispersión de asfaltenos usando dispersión de luz de acuerdo con el Método de Reflectancia de Haz Enfocado ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfaltenos y, por tanto, la formación de "lodo negro".

50 El método de ensayo FBRM se describió en el 7º Simposio Internacional de Ingeniería Marina, Tokio, del 24 al 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 p. Más detalles fueron revelados en el Congreso de CIMAC, Viena, del 21 al 24 de mayo de 2007 y publicado en " Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines - An

Additive Approach" en las Actas del Congreso. En el último documento se describe que utilizando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos de la dispersión de asfaltenos que predicen el rendimiento de sistemas lubricantes basados en componentes base de ambos Grupo I y Grupo II. Las predicciones de rendimiento relativo obtenidas por el FBRM fueron confirmadas mediante ensayos de motor en motores diesel marinos.

5 La sonda FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales la luz láser viaja para alcanzar la punta de la sonda. En la punta una óptica enfoca la luz láser a un pequeño punto. La óptica se hace girar de manera que el haz enfocado escanea un trayecto circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen más allá de la ventana, intersectan la trayectoria de escaneo, produciendo luz retrodispersada desde las partículas individuales.

10 El haz de láser de escaneo viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas son efectivamente estacionarias. A medida que el haz enfocado alcanza un borde de la partícula hay un incremento en la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado alcance el otro borde de la partícula.

15 El instrumento mide el tiempo de retrodispersión aumentada. El periodo de tiempo de retrodispersión de una partícula se multiplica por la velocidad de escaneo y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos cualesquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de la longitud de cuerda, una gráfica de los números de longitudes de cuerda (partículas) medidas como una función de las dimensiones de la longitud de cuerda en micrones. Como las mediciones se realizan en tiempo real, las estadísticas de una distribución pueden ser calculadas y rastreadas. El FBRM normalmente mide decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que resulta en una distribución robusta de la longitud de cuerda por número. El método da una medida absoluta de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de asfalto.

20 La sonda de reflectancia de haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, UK. El instrumento se utilizó 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 los recuentos promedio por segundo pueden usarse como una determinación cuantitativa de la dispersión de asfaltenos. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, se controló la velocidad de conteo media (en todo el intervalo de tamaños) empleando un tiempo de medición de 1 segundo por muestra.

25 Las formulaciones sobrebasificadas se calentaron a 60°C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó los 60°C se insertó la sonda FBRM en la muestra y se hicieron mediciones durante 15 minutos. Una alícuota de fuelóleo pesado (10% masa/masa) se introdujo en la formulación del lubricante bajo agitación usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor para los recuentos promedio por segundo cuando la velocidad de conteo había alcanzado un valor de equilibrio (normalmente después de 1 hora).

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

35 **Resultados**

Los resultados de los ensayos anteriores se resumen en la tabla siguiente en la que los ejemplos de la invención se indican mediante números y los ejemplos de referencia mediante letras.

Ejemplo	Relación (A):(B)	PIBSA	Contenido del grupo 1	TBN	Recuentos Promedio/s
X	20,3	1,1	-	41,4	570
Y	12,7	-	4	39,1	345
Z	14,8	1,2	-	40	332
1	8,2	-	-	39,9	261
2	8,0	0,9	-	41,6	149
3	6,4	0,9	-	40,0	34
4	5,4	-	4	39,5	89
5	3,6	-	-	40,2	25

40 Los resultados muestran que, a TBN's comparables, la dispersión de asfaltenos mejora dramáticamente a relaciones menores de (A) a (B) en los Ejemplos 1 a 5 cuando se compara con los Ejemplos X, Y y Z.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de encendido por compresión de velocidad media que comprende o se hace mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene 50% en masa o más de un componente base del Grupo II, y, en cantidades respectivas menores,
- (A) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo, sobrebásificado, con un índice de basicidad de 5,5 o superior, en donde el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 9 a 30 átomos de carbono; y
- 10 (B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal alcalino o alcalinotérreo sobrebásificado con un índice de basicidad de 2 o menos, en donde el grupo hidrocarbilo es un grupo alquilo de 14 a 19 átomos de carbono;
- 15 en donde la relación de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 10 o menos; la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular con un TBN, usando ASTM D2896, de 20 a 60; y en donde la velocidad de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 1 a 20% en masa.
2. La composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 en donde el metal en (A) y en (B) es calcio.
3. La composición tal como se reivindica en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2 en donde el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo en (A) y en (B) es un salicilato.
- 20 4. La composición tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde el aceite de viscosidad lubricante contiene más de 60% en masa de un componente base del Grupo II.
5. Un método para hacer funcionar un motor marino de encendido por compresión de velocidad media de pistón tubular que comprende
- (A) alimentar el motor con un fuelóleo pesado; y
- (B) lubricar el cárter del motor con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6. El uso de detergentes (A) y (B), tal como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de encendido por compresión, cuya composición comprende un aceite de viscosidad lubricante que contiene 50% en masa o más de un componente base del Grupo II, para reducir la precipitación de asfalteno durante el funcionamiento del motor y su lubricación por la composición, estando la velocidad de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante en el intervalo de 1 a 20% en masa; y en donde la relación
- 30 de la masa de metal en el detergente (A) a la masa de metal en el detergente (B) es 10 o menos.