

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 051**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2014** **E 14183619 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.10.2017** **EP 2851412**

54 Título: **Lubricación de motores marinos**

30 Prioridad:

24.09.2013 EP 13185713

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

11.12.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

GREGORY, LAURA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 646 051 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lubricación de motores marinos

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a lubricación de motores marinos de pistón troncal para un motor marino de encendido por compresión (diesel) de cuatro tiempos de media velocidad.

Antecedentes de la invención

10 Los motores marinos de pistón troncal utilizan generalmente fuelóleo pesado ("HFO por sus siglas en inglés") para su funcionamiento en alta mar. El fuelóleo pesado es la fracción más pesada del producto destilado del petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta 15% de asfaltenos, definidos como la fracción del producto destilado del petróleo que no es soluble en un exceso de hidrocarburo alifático (p.ej. heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (p.ej. tolueno). Los asfaltenos pueden introducirse en el lubricante del motor como contaminantes ya sea a través del cilindro o de las bombas de combustible e inyectores, y se puede producir después la precipitación de los asfaltenos manifestada como "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de dichos depósitos carbonosos sobre la superficie de un pistón puede actuar como una película aislante que puede dar como resultado la formación de grietas que posteriormente se propagarán 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 Es por lo tanto altamente deseable que los aceites lubricantes para motores de pistón troncal ("TPEO por sus siglas en inglés") eviten o inhiban la precipitación de asfalteno, un problema que resulta más grave cuando el aceite de viscosidad lubricante posee un mayor contenido de productos saturados. La técnica anterior describe métodos para hacer esto, incluyendo la utilización de detergentes de carboxilatos metálicos. Véanse por ejemplo los documentos WO 2008/128656, WO 2010/115594 y WO 2010/115595.

20 El documento US 2012/0103303A1 describe TPEO que incluyen elevadas cantidades de líquido de cáscara de anacardo destilado o hidrogenado destilado que mejora la precipitación de asfalteno, pero el líquido de cáscara de anacardo es corrosivo para los metales.

25 La técnica en sí misma no está relacionada con la influencia de combinaciones de ciertos anhídridos y fenoles como aditivos en el problema de la precipitación de asfalteno a niveles más altos de producto saturado en el aceite de viscosidad lubricante en un TPEO.

Compendio de la invención

30 Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que, cuando se utiliza un aditivo de anhídrido de ácido polialquencilcarboxílico combinado con un aditivo fenólico a una proporción definida, un TPEO preparado a partir del mismo y que incluye un aditivo detergente de hidroxibenzoato, tiene un rendimiento mejorado de dispersancia de asfalteno cuando el aceite de viscosidad lubricante en el TPEO es un aceite de elevado contenido en productos saturados.

35 De este modo, un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal de TBN de 20 a 60 medido mediante ASTM D2896, para un motor marino de encendido por compresión, de cuatro tiempos de velocidad media, que comprende o preparado mezclando:

(A) 50% en masa o más de la composición de un aceite de viscosidad lubricante que contiene una proporción mayor o igual que 90% de productos saturados y una proporción menor o igual que 0,03% de azufre.

40 (B) una cantidad minoritaria menor que 30% en masa de la composición de un aditivo detergente que comprende uno o más hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base.

(C) uno o más anhídridos poliisobutenosuccínicos en una cantidad de 1 a 7% en masa de la composición, teniendo el poliisobuteno un peso molecular medio numérico de 200 a 3000; y

45 (D) uno o más pentadecilfenoles lineales en posición meta sin impedimento estérico en una cantidad de 0,1 a 6,9% en masa de la composición;

y donde la razón en peso de (d) a (C) está en el intervalo de 0,15 a 0,6, y la tasa de tratamiento combinada de dicho o dichos hidroxibenzoatos, anhídridos y fenoles está en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente entre 5 a 25% en masa.

50 La composición del aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal tiene un TBN de 20 a 60, y comprende o se prepara mezclando:

(A) 50% en masa o más de la composición de un aceite de viscosidad lubricante que contiene una proporción mayor

o igual que 90% de productos saturados y una proporción menor o igual que un 0,03% de azufre.

(B) una cantidad minoritaria menor que 30% en masa de la composición de un aditivo detergente que comprende uno o más hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base.

5 (C) uno o más anhídridos poliisobutenosuccínicos en una cantidad de 1 a 7% en masa de la composición, teniendo el poliisobuteno un peso molecular medio numérico de 200 a 3000; y

(D) uno o más pentadecilfenoles lineales en posición meta sin impedimento estérico en una cantidad de 0,1 a 6,9% en masa de la composición;

10 y en donde la razón en peso de (D) a (C) está en el intervalo de 0,15 a 0,6 y la razón de tratamiento combinado de dicho o dichos hidroxibenzoatos, anhídridos y fenoles está en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente de 5 a 25% en masa.

La razón en peso de (D) a (C) es preferiblemente de 0,2 a 0,6, más preferiblemente de 0,25 a 0,5.

15 Un segundo aspecto de la invención es un método para preparar una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal de TBN 20 a 60, medido mediante ASTM D2896, para un motor marino de encendido por compresión de media velocidad, que comprende combinar (B), de 1 a 7% en masa de la composición de (C) y de 0,1 a 6,9% en masa de la composición (D) con (A), cada uno definido como en el primer aspecto de la invención, en donde la razón en peso de (D) a (C) está en el intervalo de 0,15 a 0,6.

20 Un tercer aspecto de la invención es la utilización de una combinación de aditivos (D) y (C) definidos en el primer aspecto de la invención a una razón en peso de (D) a (C) en el intervalo de 0,15 a 0,6, en una composición de aceite lubricante para motor marino de pistón troncal de TBN 20 a 60, medido mediante ASTM D2896, para un motor marino de encendido por compresión de media velocidad que comprende también (A) y (B) como se define en el primer aspecto de la invención, para mejorar el comportamiento del asfalto durante el funcionamiento de dicho motor, impulsado por un fuelóleo pesado, y su lubricación por la composición, medida utilizando el Método de Reflectancia de Haz Enfocado.

25 Un cuarto aspecto de la invención es un método de funcionamiento de un motor marino de pistón troncal de encendido por compresión de media velocidad que comprende

(i) impulsar el motor con un fuelóleo pesado; y

(ii) lubricar el cárter del motor con una composición de aceite lubricante del primer aspecto de la invención.

En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, si se utilizan y cuando se utilicen, tienen los significados asignados a continuación:

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

35 "que comprende" o cualquier palabra semejante especifica la presencia de características, etapas, o números enteros o componentes establecidos, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "que consiste en" o "que consiste esencialmente en" o semejantes pueden ser incluidas en "comprende" o semejantes, en donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

"cantidad mayoritaria" significa 50% o más, preferiblemente 60% o más, más preferiblemente 70% o más y lo más preferiblemente 80% o más, en masa de una composición;

40 "cantidad minoritaria" significa menos de 50%, preferiblemente menos de 40%, más preferiblemente menos de 30% y lo más preferiblemente menos de 20%, en masa de una composición;

"TBN" significa índice de alcalinidad medido mediante ASTM D2896.

Además en esta memoria descriptiva:

el "contenido de calcio" es el medido mediante ASTM 4951;

el "contenido de fósforo" es el medido mediante ASTM D5185;

45 el "contenido de ceniza sulfatada" es el medido mediante ASTM D874;

el "contenido de azufre" es el medido mediante ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100°C medida mediante ASTM D445.

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

- 5 Adicionalmente, se entiende que los límites de cantidades, intervalos y proporciones, superiores e inferiores cualesquiera expuestos en la presente memoria se pueden combinar independientemente.

Descripción detallada de la invención

Las características de la invención en sus varios aspectos, si fueran aplicables y cuando fueran aplicables, se comentarán con más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante (A)

- 10 La viscosidad de los aceites lubricantes puede variar de aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados. Generalmente la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm²/segundo, medida a 100°C.

- 15 Los aceites naturales incluyen aceites animales y vegetales (p.ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido, de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto también sirven como aceites de base útiles.

- 20 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halógeno tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p.ej. polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propilen-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p.ej. dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilexil)bencenos); polifenilos (p.ej. bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

- 25 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Éstos se ilustran mediante polímeros de polioxialquileo preparados mediante polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y éteres de arilo y alquilo de polímeros de polioxialquileo (p.ej. metil-poliiso-propilenglicoléter que tiene un peso molecular de 1000 o difeniléter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C₃-C₈ mixtos y diéster de oxoácido C₁₃ de tetraetilenglicol.

- 30 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 acelaico, ácido subérico, ácido sebacico, 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-etilexilico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilexilo), fumarato de di-n-exilo, sebacato de dioctilo, acelato de diisooctilo, acelato de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilexilico de dímero de ácido linoléico y el complejo de éster formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilexanoico.

- 40 Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos elaborados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

- 45 Los aceites a base de silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicatos comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, tetra-(2-etilexil)silicato, tetra-(4-metil-2etilexil)silicato, tetra-p(-terc-butil-fenil)silicato, hexa-(4-metil-2-etilexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos de contenido fosforoso (p.ej. fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, dietil éster de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

- 50 Se pueden emplear aceites no refinados, refinados y re-refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son aquellos obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente a partir de operaciones de retorta, el aceite de petróleo obtenido directamente a partir de destilación, o el aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y utilizado sin tratamiento adicional sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto que el aceite es tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como la destilación, la extracción con disolvente, la extracción con ácidos o bases, la filtración y la percolación son conocidas para aquellos expertos en la técnica. Los aceites re-refinados son obtenidos mediante procedimientos similares a aquellos utilizados para producir aceites refinados, pero comienzan con aceite que ya ha sido utilizado en servicio. Tales aceites re-refinados

son también conocidos como aceites reciclados o reutilizados y a menudo están sujetos a un tratamiento adicional utilizando técnicas para retirar los aditivos consumidos y los productos de la degradación del aceite.

5 La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", del Departamento de Servicios de Industria, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Apéndice 1, diciembre de 1998 clasifica fluidos base de la siguiente manera:

- a) Los fluidos base del Grupo I contienen menos de 90% de componentes saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre, y tienen un índice de viscosidad mayor o igual que 80 y menor que 120 utilizando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- 10 b) Los fluidos base del Grupo II contienen una proporción mayor o igual que 90% de componentes saturados, y una proporción menor o igual que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual que 80 y menor que 120 utilizando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- c) Los fluidos base del Grupo III contienen una proporción mayor o igual que 90% de componentes saturados, y una proporción menor o igual que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual que 120 utilizando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- 15 d) Los fluidos base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Los fluidos base del Grupo V incluyen todos los demás fluidos base no incluidos en los grupos I, II, III o IV.

Los Métodos Analíticos para las fluidos base se tabulan a continuación:

PROPIEDAD	MÉTODO DE ENSAYO
Componentes Saturados	ASTM D2007
Índice de Viscosidad	ASTM D2270
Azufre	ASTM D2622
	ASTM D4294
	ASTM D4927
	ASTM D3120

20 La presente invención abarca todos los aceites anteriores que contienen una proporción mayor o igual que 90% de componentes saturados y una proporción menor o igual que 0,03% de azufre como aceite de viscosidad lubricante p.ej. los Grupos II, III, IV o V. Éstos incluyen también fluidos base derivados de hidrocarburos sintetizados mediante el procedimiento Fischer-Tropsch. En el procedimiento de Fischer-Tropsch se genera el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "gas sintético") y a continuación se convierte en hidrocarburos empleando un catalizador de Fischer-Tropsch. Éstos hidrocarburos típicamente requieren un procesamiento adicional con el fin de que sean útiles como aceite base. Por ejemplo, pueden ser sometidos, mediante métodos conocidos en la técnica a hidroisomerización; hidrocrackeo e hidroisomerización; desparafinización; o hidroisomerización y desparafinización. El gas sintético puede, por ejemplo, prepararse a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos mediante reformado con vapor de agua cuando el fluido base pueda ser referido como un aceite base gas a líquido ("GTL"), o a partir de gasificación de biomasa, cuando la base pueda ser referida como un aceite base biomasa a líquido ("BTL o BMTL"), o a partir de gasificación de carbón, cuando la base lubricante pueda ser referida como un aceite base carbón a líquido ("CTL").

35 Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 50% en masa o más de dichos fluidos base. Puede contener 60, preferiblemente 70, 80 o 90% en masa o más de dicho fluido base o una de sus mezclas. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todos de dichos fluidos base o una de sus mezclas.

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

40 Las formulaciones finales de un aceite de motor de pistón troncal pueden contener típicamente 30, preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24% en masa del paquete o los paquetes de aditivos, siendo el resto el aceite de viscosidad lubricante. El aceite para motor de pistón troncal tiene un TBN compositivo (utilizando ASTM D2896) de 20 a 60, tal como de 30 a 55. Por ejemplo, puede ser 40 a 55, o 35 a 50. Cuando el TBN es elevado, por ejemplo, 45-50, la concentración de (B) puede ser más elevada. Cuando el TBN es más bajo, por ejemplo, 30 hasta por

debajo de 45, la concentración de (B) puede ser más baja.

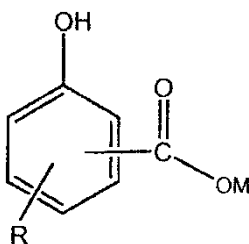
La tasa de tratamiento combinado de los aditivos (B), (C) y (D) contenidos en la composición de aceite lubricante, se encuentra en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente de 5 a 25, más preferiblemente de 5 a 21, y lo más preferiblemente de 5 a 19% en masa.

5 Aditivo detergente metálico con exceso de base (B)

Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, que son sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, referidos algunas veces como tensioactivos. Generalmente comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Los detergentes metálicos con exceso de base comprenden detergentes metálicos neutralizados como capa exterior de la micela de una base metálica (p.ej. carbonato), y se pueden proporcionar incluyendo grandes cantidades de base metálica mediante reacción de un exceso de base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

En la presente invención, los detergentes metálicos con exceso de base (B) son detergentes metálicos de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo, preferiblemente salicilato sustituido con hidrocarbilo con exceso de base.

"Hidrocarbilo" significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula mediante 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 alquilo y alquenilo. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo con exceso de base tiene típicamente la estructura mostrada:



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 anclado al anillo de benceno. M es un metal alcalino (p.ej. litio, sodio o potasio) o metal alcalinotérreo (p.ej. calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere calcio o magnesio; es especialmente preferido el calcio. El grupo COOM puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo, se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo. Cuando M es polivalente, está representado parcialmente en la fórmula anterior.

Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente por carboxilación, mediante el procedimiento de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso, se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) mezclados con fenol descarboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser estar sulfurados o no sulfurados, y pueden estar modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos 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 US 2007/0027057.

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.

El término "con exceso de base" se utiliza generalmente para describir detergentes metálicos en los cuales la razón del número de equivalentes del radical de metal con respecto al número de equivalentes del radical ácido es mayor que uno. El término "con poca cantidad de base" se utiliza para describir detergentes metálicos en los cuales la razón equivalente del radical de metal respecto al radical ácido es mayor de 1, hasta casi 2.

Mediante "sal de calcio con exceso de base de tensioactivos" se quiere significar un detergente con exceso de base en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero típicamente al menos 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95% de los moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes que no son calcio pueden provenir, por ejemplo, de la utilización en la fabricación del detergente con exceso de base de una sal tensioactiva en la cual el catión es un metal distinto de calcio. Preferiblemente la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

Los detergentes metálicos con exceso de base carbonados típicamente comprenden nanopartículas amorfas.

Adicionalmente hay descripciones de materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en las formas de calcita y vaterita cristalinas.

5 La alcalinidad de los detergentes puede ser expresada como un índice de alcalinidad total (TBN). Un índice de alcalinidad total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la alcalinidad del material con exceso de base. El TBN puede ser medido utilizando la norma D2896 de la ASTM o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN menor que 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 10 150), o un TBN elevado (es decir, un TBN mayor que 150, tal como 150-500). El Índice de Alcalinidad puede ser utilizado como una medida de la alcalinidad. El Índice de Alcalinidad es la razón molar de base total respecto al jabón total en el detergente con exceso de base. El Índice de Alcalinidad del detergente (A) en la invención está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8, más preferiblemente de 3 a 8, tal como de 3 a 7, tal como de 3 a 6. El Índice de Alcalinidad puede por ejemplo ser mayor de 3.

Los hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base se pueden preparar mediante cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica. Un método general es el siguiente:

- 15 1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo con un ligero exceso de base en una mezcla disolvente que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua.
2. Carbonación para producir un carbonato metálico dispersado coloidalmente seguido de un periodo de post-reacción.
3. Eliminación de residuos sólidos que no se han dispersado coloidalmente; y
- 20 4. Separación mediante evaporación para eliminar los disolventes del procedimiento.

Los hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base se pueden preparar mediante un procedimiento de alcalinización en exceso por lotes o continuo.

25 La base metálica (p.ej. hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido de calcio), se puede cargar en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, como lo pueden las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Al añadir una carga de hidróxido de calcio adicional, no necesita que el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa anterior sea completo. A medida que transcurre la carbonación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidal dispersas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

30 La carbonación se puede efectuar en una o más etapas a lo largo de un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores alcohólicos. Las temperaturas de adición pueden ser parecidas, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Las fases en las que la temperatura aumenta, y después se reduce opcionalmente, pueden preceder a etapas de carbonación adicionales.

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

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

40 Se puede añadir aceite a la mezcla de reacción, si es así, los aceites adecuados incluyen aceites hidrocarbonados, particularmente los de origen mineral. Los aceites con viscosidades de 15 a 30mm²/seg a 38°C son muy apropiados.

45 Tras el tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción es calentada típicamente a una elevada temperatura, p.ej. por encima de 130°C, para eliminar las sustancias volátiles (agua y cualquier resto de alcohol y disolvente hidrocarbonado). Cuando se completa la síntesis, el producto bruto es turbio como resultado de la presencia de sedimentos en suspensión. Éste se aclara, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación. Estas medidas pueden llevarse a cabo antes, en un punto intermedio, o tras a la eliminación del disolvente.

Los productos se utilizan como una dispersión diluyente (o aceite). Si la mezcla de reacción contiene aceite insuficiente para retener la solución de aceite tras la eliminación de las sustancias volátiles, se deberá añadir más aceite. Esto puede suceder antes, o en un punto intermedio, o tras la eliminación del disolvente.

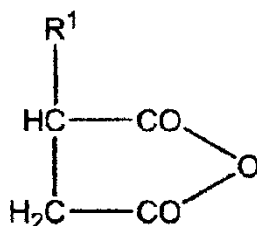
50 Preferiblemente, el diluyente utilizado para (B) comprende un fluido base que contiene más de o igual a 90% de componentes saturados y una proporción menor o igual que 0,03% de azufre. (B) puede contener hasta 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90, % en masa o más (por ejemplo la totalidad) de dicho fluido base. Un ejemplo de dicho fluido base es un fluido de base del Grupo II.

Anhídrido poliisobutenosuccínico

El anhídrido puede constituir al menos de 1 a 7, preferiblemente de 1,5 a 5% en masa de la composición de aceite lubricante. Lo más preferiblemente constituye de 1 a 3% en masa.

5 El grupo poliisobuteno tiene un peso molecular medio numérico de 200 a 3000, preferiblemente de 350 a 1000, lo mas preferiblemente de 600 a 950.

La fórmula general de los anhídridos ilustrativos se puede representar como:



donde R¹ representa un grupo polialqueno C₈ a C₄₀₀, tal como C₈ a C₁₀₀ ramificado o lineal.

10 Los hidrocarburos o polímeros adecuados utilizados en la formación de los anhídridos de la presente invención para generar los radicales polialqueno incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de peso molecular inferior. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina C₃ a C₂₈ que tiene la fórmula H₂C=CHR¹ en donde R¹ es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en donde el polímero contiene insaturación carbono-carbono, preferiblemente un alto grado de insaturación de etenilideno terminal. Preferiblemente, tales polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en donde R¹ es alquilo de desde 1 a 18 átomos de carbono, y más preferiblemente es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y aún más preferiblemente de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, los comonómeros y monómeros de alfa-olefina útiles 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 (p.ej. mezclas de propileno y buteno-1, y similares). Los 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-1 y similares, en donde el polímero contiene al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Los polímeros preferidos son copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad mínima, p.ej. de 0,5 a 5% en moles de un comonómero de diolefina no conjugado C₄ a C₁₈. Sin embargo, se prefiere que los polímeros comprendan solo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina, e interpolímeros de comonómeros de etileno y alfa-olefina. 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 o comonómeros con etileno, el contenido en etileno de tales copolímeros esta los más preferiblemente entre 15 y 50%, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno más elevados o más bajos.

35 Éstos polímeros se pueden preparar mediante polimerización de un monómero de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprendan etileno y al menos un monómero de alfa-olefina C₃ a C₂₈, en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (p.ej. un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Utilizando este procedimiento, se puede proporcionar un polímero en el cual 95% o más de las cadenas del polímero poseen insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadenas de polímero que exhiben insaturación de etenilideno terminal puede determinarse mediante análisis espectroscópico FTIR, titulación, o RMN C¹³. Los interpolímeros de éste último tipo pueden estar caracterizados por la fórmula POLI-C-(R¹)=CH₂ en donde R₁ es alquilo C₁ a C₂₆, preferiblemente alquilo C₁ a C₁₈, más preferiblemente alquilo C₁ a C₈, y los más preferiblemente alquilo C₁ a C₂ (p.ej. metilo o etilo), y en donde POLI representa la cadena de polímero. La longitud de la cadena del grupo alquilo R₁ variará dependiendo del comonómero o los comonómeros para su uso en la polimerización. Una cantidad mínima de las cadenas de polímero puede contener insaturación etenilica, es decir, vinílica, terminal, es decir, POLI-CH=CH₂, y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, p.ej., POLI-CH=CH(R¹), en donde R¹ se define como antes. Éstos interpolímeros terminalmente insaturados, se pueden preparar mediante química de metaloceno conocida y también se pueden preparar como se describe en las Patentes de los Estados Unidos Num. 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

50 Otra clase útil de polímeros son los polímeros preparados mediante polimerización catiónica de isobuteno, estireno y similares. Los polímeros comunes de ésta clase incluyen poliisobutenos obtenidos mediante polimerización de una corriente de refinería C₄ que tiene un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75% en masa y un contenido de 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 preparar poli-n-butenos son las corrientes de alimentación de petróleo tales como Raffinate II. Estas corrientes de alimentación se describen en la técnica tal como en la Patente de los Estados Unidos Núm. 4.952.739. El poliisobutileno es la cadena principal más preferida de la presente invención debido a que esta fácilmente disponible mediante polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (p.ej. utilizando catalizadores de $AlCl_3$ o BF_3). Tales poliisobutilenos contienen generalmente insaturación residual en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena de polímero, situado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente pura de isobutileno o una corriente de Raffinate I para preparar polímeros de isobutileno reactivo con olefinas con vinilideno terminal. Preferiblemente, esos polímeros, denominados poliisobutilenos altamente reactivos (HR-PIB) tienen un contenido de vinilideno terminal de al menos 65%, p.ej., 70%, más preferiblemente al menos 80%, lo mas preferiblemente al menos 85%. La preparación de tales polímeros se describe, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos Num. 4.152.499. El HR-PIB es conocido y HR-PIB esta comercialmente disponible bajo los nombres de fábrica GlissopalTM (de BASF) y UltravisTM (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que se pueden emplear se basan generalmente en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3000. Los métodos para preparar poliisobutileno son conocidos. El poliisobutileno puede ser funcionalizado mediante halogenización (p.ej. cloración), la reacción térmica "eno", o mediante injerto de radicales libres utilizando un catalizador (p.ej. peróxido), como se describe más abajo.

Para producir (B) el hidrocarburo o la cadena polimérica se pueden funcionalizar, con radicales que producen anhídrido carboxílico selectivamente en sitios de insaturación carbono-carbono en el polímero o las cadenas hidrocarbonadas, o aleatoriamente a lo largo de las cadenas utilizando cualquiera de los tres procedimientos mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos, en cualquier orden.

Los procedimientos para hacer reaccionar los hidrocarburos poliméricos con anhídridos carboxílicos insaturados, y la preparación de derivados a partir de tales compuestos se describen en las Patentes de los Estados Unidos Núm. 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 los documentos EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo se pueden funcionalizar, con radicales anhídrido de ácido carboxílico haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo bajo condiciones que dan como resultado la adición de radicales funcionales o agentes, es decir, ácido anhídrido, sobre el polímero o las cadenas hidrocarbonadas o fundamentalmente en sitios de insaturación carbono-carbono (también referida como insaturación etilénica u olefinica) utilizando el procedimiento de funcionalización asistida por halógeno (p.ej. cloración) o la reacción térmica "eno".

La funcionalización selectiva se puede completar halogenando, p.ej., clorando o bromando el polímero de α -olefina insaturado, a aproximadamente 1 a 8% en masa, preferiblemente de 3 a 7% en masa de cloro, o bromo, basándose en el peso del polímero o hidrocarburo, haciendo pasar el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250°C, preferiblemente de 110 a 160°C, p.ej., 120 a 140°C, durante aproximadamente de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 7 horas. El polímero halogenado o hidrocarburo (de aquí en adelante cadena principal) se hace reaccionar con reaccionante monoinsaturado suficiente capaz de añadir el número requerido de radicales funcionales a la cadena principal, p.ej., reaccionante carboxílico monoinsaturado, de 100 a 250°C, normalmente de aproximadamente 180 a 235°C, durante aproximadamente de 0,5 a 10, p.ej., de 3 a 8 horas de forma que el producto obtenido contenga el número deseado de moles de reaccionante carboxílico monoinsaturado por mol de cadenas principales halogenadas. Alternativamente se mezclan y se calientan la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado mientras se añade cloro al material caliente.

Si bien la cloración normalmente ayuda a incrementar la reactividad de los polímeros olefinicos de partida con reaccionante funcionalizador monoinsaturado, no es necesario con algunos de los polímeros o hidrocarburos cuyo uso es contemplado en la presente invención, particularmente aquellos hidrocarburos y polímeros preferidos que poseen un alto contenido de enlace terminal y reactividad. Preferiblemente, por tanto, la cadena principal y el reaccionante de funcionalidad monoinsaturada, (reaccionante carboxílico), se ponen en contacto a elevada temperatura para ocasionar una reacción térmica "eno" inicial. Las reacciones eno son conocidas.

La cadena principal del polímero o hidrocarburo se puede funcionalizar con anclaje aleatorio de radicales funcionales a lo largo de las cadenas poliméricas por medio de una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en disolución 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 entre 100 a 260°C, preferiblemente de 120 a 240°C. Preferiblemente, el injerto iniciado mediante radicales libres se completaría en una solución de aceite lubricante mineral que contuviera, p.ej., de 1 a 50% en masa, preferiblemente de 5 a 30% en masa de polímero basándose en la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que pueden utilizarse son peróxidos, hidroperóxidos, y compuestos azoicos, preferiblemente aquellos con un punto de ebullición mayor de aproximadamente de 100°C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperaturas de injerto para proporcionar radicales libres. Son representativos de los iniciadores de radicales libres azobutironitrilo, 2,5-dimetilhex-3-eno-2, peróxido de 5-bis-terciario-butilo y peróxido de dicumeno. El iniciador, en caso de ser empleado, es utilizado típicamente en una cantidad de 0,005% a

1% en peso basado en el peso de la solución de la mezcla de reacción. Típicamente, el material reaccionante carboxílico monoinsaturado anteriormente mencionado y el iniciador de radicales libres se utilizan a una razón en peso de aproximadamente de 1.0:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 6:1. El injerto tiene lugar preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo un manto de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener radicales ácido carboxílico (o derivado) anclados al azar a lo largo de las cadenas poliméricas: entendiéndose, por supuesto, que algunas de las cadenas poliméricas permanecen sin injertar. El injerto por radicales libres descrito anteriormente puede utilizarse para los otros polímeros e hidrocarburos de la presente invención.

Los reaccionantes monoinsaturados preferidos que se utilizan para funcionalizar la cadena principal comprenden material ácido mono- y dicarboxílico, es decir, material ácido, o derivado de ácido, incluyendo (i) ácido dicarboxílico C₄ a C₁₀ monoinsaturado en donde (a) los grupos carboxilo están próximos, (es decir, localizados en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de dichos átomos de carbono adyacentes son parte de dicha monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos o mono- o diésteres derivados de alcoholes C₁ a C₅ de (i); (iii) ácido monocarboxílico C₃ a C₁₀ monoinsaturado en donde el doble enlace carbono-carbono se conjuga con el grupo carboxi, es decir, de la estructura -C=C-CO-; y (iv), derivados de (iii) tales como mono- o diésteres derivados de alcoholes C₁ a C₅ de (iii). También se pueden utilizar mezclas de materiales carboxílicos monoinsaturados (i) - (iv).

Después de la reacción con la cadena principal, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se vuelve saturada. De este modo, por ejemplo, el anhídrido maleico se vuelve anhídrido succínico sustituido en la cadena principal, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico sustituido en la cadena principal. Son ilustrativos de tales reaccionantes carboxílicos monoinsaturados ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromálico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido cinámico, y ésteres de ácidos alquílicos inferiores (p.ej., alquilo C₁ a C₄) de los precedentes, p.ej., maleato de metilo, fumarato de etilo, y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reaccionante carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido máleico, se utilizara típicamente en una cantidad que oscila de una cantidad aproximadamente equimolar a un exceso de aprox. 100% en masa, preferiblemente un exceso de 5 a 50% en masa, basándose en los moles de polímero o hidrocarburo. El reaccionante carboxílico monoinsaturado en exceso que no ha reaccionado se puede eliminar del producto dispersante final, por ejemplo, mediante separación por evaporación, usualmente a vacío, si se requiere.

Compuesto fenólico (D)

Un rasgo estructural característico de los compuestos fenólicos utilizados en la invención es la sustitución con hidrocarbilo en la posición meta del anillo aromático donde el sustituyente se ancla al anillo en su primer átomo de carbono (C₁). Éste rasgo estructural no está disponible mediante síntesis química de alquifenoles tal como la reacción de Friedel-Crafts de fenol con olefinas. La última típicamente proporciona mezclas de alquifenoles en posición orto y para, (pero solo alrededor de 1% de alquifenoles en posición meta), y donde el anclaje del grupo alquilo al anillo aromático es en el segundo átomo de carbono (C₂) o superior.

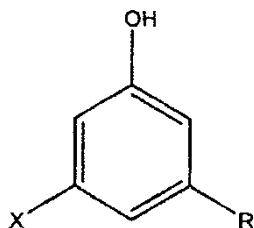
Un segundo rasgo estructural característico de los compuestos fenólicos utilizados en la invención es que no tienen impedimento estérico, es decir, carecen de grupos alquilo terciarios en cualquiera de las posiciones 2 y 6 del anillo de benceno con respecto a un grupo hidroxilo del compuesto fenólico.

Los compuestos fenólicos que tienen los rasgos estructurales anteriores, por ejemplo, derivan de materiales renovables y de gran disponibilidad, tales como la cáscara de anacardo. Tales cáscaras contienen aproximadamente 40% de materiales fenólicos y constituyen potencialmente una materia prima de bajo coste para fenoles. El líquido de cáscara de anacardo técnico es el líquido extraído tostando las cáscaras. La destilación técnica de CNSL da lugar a "cardanol"; y la hidrogenación de cardanol da lugar un material denominado con frecuencia "líquido de cáscara anacardo destilado hidrogenado."

El cardanol contiene típicamente 3-pentadecilfenol (3%); 3-(8-pentadecenil)fenol (34-36%); 3-(8,11-pentadecadienil)fenol (21-22%); y 3-(8,11,14-pentadecatrienil)fenol (40-41%), más una pequeña cantidad de 5-(pentadecil)resorcinol (aprox. 10%) también denominado cardol. El CNSL técnico contiene principalmente cardanol más algún material polimerizado. Por lo tanto se puede expresar que el cardanol contiene cantidades significativas de fenol sustituido con 8-pentadecenilo lineal en posición meta donde el grupo pentadecenilo está anclado al anillo aromático en el primer átomo de carbono (C₁).

La presente invención emplea, como aditivo, material en el que una mayor proporción, preferiblemente todo, el fenol, contiene material funcionalizado con una larga cadena secundaria saturada lineal. Este último material es obtenible hidrogenando cardanol, completa o parcialmente, como se menciona anteriormente; para proporcionar 3-(pentadecil)fenol, donde el grupo pentadecilo es lineal y está anclado al anillo aromático en su primer átomo de carbono. Puede constituir 50 o más, 60 o más, 70 o más, 80 o más, o 90% en masa o más de compuesto aditivo (B). Puede contener pequeñas cantidades de 5-(pentadecil)resorcinol.

Los compuestos fenólicos pueden estar representados, por ejemplo, mediante la fórmula general:



donde R es un grupo pentadecilo lineal anclado a un grupo aromático en su posición C₁ y X es un átomo de hidrógeno o grupo hidroxilo.

5 Adecuadamente, el componente aditivo (D) está presente en una cantidad de 0,1 a 6,9, y preferiblemente 0,1 a 2, % en masa del lubricante, basándose en la masa total del lubricante.

El razón en peso de (D) a (C) está en el intervalo de 0,15 a 0,6, preferiblemente de 0,20 a 0,55, más preferiblemente de 0,25 a 0,52, y lo más preferiblemente de 0,25 a 0,5.

Co-aditivos

10 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y además de (B), (C) y (D). Tales aditivos adicionales pueden, por ejemplo incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como ditiofosfatos de dihidrocarbilo, antioxidantes y desemulsionantes.

Los siguientes ejemplos ilustran pero no limitan en modo alguno la invención.

Ejemplos

Componentes

15 Se utilizaron los siguientes compuestos:

(A) Aceite de viscosidad lubricante

Un fluido base API Grupo II 600R de Chevron

(B) Detergentes: (1) un alquil (alquilo=C14-18) salicilato de Ca 225BN

(2) un alquil (alquilo=C14-18) salicilato de Ca 350BN

20 (C) Un anhídrido poliisobutenosuccínico ("PIBSA") derivado de un poliisobuteno que tiene un peso molecular medio numérico de 950.

(D) 3-pentadecilfenol (Cardolite NC510 de Sigma Aldrich)

Fuelóleo Pesado 150-F-RMK 380

Lubricantes

25 Se combinó una selección de los compuestos anteriores para proporcionar una variedad de lubricantes para motores marinos de pistón troncal. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención, otros son ejemplos de referencia con fines comparativos. Las composiciones de los lubricantes sometidos a ensayo (cuando cada uno contenía HFO) se muestran en las tablas de más abajo, bajo el título de "Resultados". Cada lubricante tuvo un TBN de aproximadamente 40.

30 Ensayos

Dispersión de Luz

Los lubricantes de ensayo fueron evaluados para determinar la dispersancia de asfalto utilizando dispersión de luz de acuerdo con el Método de Reflectancia del Haz Enfocado ("FBRM por sus siglas en inglés"), que pronostica la aglomeración de asfalto y por tanto, la formación de "lodo negro".

35 El método de ensayo FBRM se describió en el 7° Simposio Internacional sobre Ingeniería Marina, Tokyo, 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 las Actas de Conferencia. Se describieron detalles adicionales en el Congreso CIMAC, Viena, del 21 al 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 las Actas del Congreso. En el último artículo se describió que mediante el empleo del método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfalteno que pronostican la actuación para sistemas lubricantes basados en fluidos base alcalinas que contiene más de o menos de 90% de componentes saturados, y más de o menos de 0,03% de azufre. Las predicciones de rendimiento relativo obtenidas de FBRM se confirmaron mediante pruebas de motores en motores diesel marinos.

La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja la luz láser para alcanzar el extremo de la sonda. En el extremo, una lente concentra la luz láser en un punto más pequeño. La lente se rota de manera que el haz enfocado barre una trayectoria circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen por delante de la ventana, se cruzan con la trayectoria de barrido, proporcionando luz retrodispersada por las partículas individuales.

El haz láser de barrido 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 la cantidad de luz retrodispersada aumenta; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado alcance el otro borde de la partícula.

El aparato mide el tiempo de incremento de retrodispersión. El periodo de tiempo de retrodispersión de 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 cualesquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitud de cuerda, un gráfico de números de longitudes de cuerda (partículas) medido como una función de las dimensiones de longitud de cuerda en micras. A medida que se realizan las mediciones en tiempo real, se pueden calcular y rastrear las estadísticas de una distribución. El FBRM mide típicamente decenas de miles de cuerdas por segundo, dando como resultado una robusta distribución de la longitud de cuerda en número 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 aparato se utilizó en una configuración para alcanzar una resolución de tamaño de partícula de 1 μm a 1 mm. Los datos de FBRM se pueden presentar de varias maneras. Los estudios sugieren que se pueden utilizar los recuentos promedio por segundo como una determinación cuantitativa de la dispersancia de asfalteno. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de acumulación. En esta solicitud, la tasa media de recuento (a lo largo del intervalo de tamaño completo) se verificó utilizando un tiempo de medición de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones lubricantes de ensayo se calentaron a 60°C y se mezclaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó los 60°C la sonda de FBRM se insertó en la muestra. Se introdujo una alícuota de fuelóleo pesado (10% p/p) en la formulación lubricante agitando mediante la utilización de un mezclador de cuatro cuchillas (a 400 rpm). Se tomó un valor para los recuentos medios por segundo cuando la tasa de recuento alcanzó un valor de equilibrio (típicamente después de 30 minutos).

Resultados

Dispersión de Luz

Los resultados de los ensayos de FBRM se resumen en la TABLA 1 y TABLA 2 a continuación, donde un recuento de partículas más bajo indica mejor rendimiento.

TABLA 1

Ejemplo	(C), % en masa	(D), % en masa	(D):(C)	Recuentos Lasentec
Comparativo	1,25	1,25	1,00	405,03
1	1,65	0,85	0,52	339,71
2	1,88	0,62	0,33	253,49
3	2,00	0,50	0,25	269,04

El contenido en salicilato fue de 17,9% en masa de (B) (1). Los resultados en la tabla muestran que el rendimiento es mejor a medida que decrece el índice (D):(C). Los ejemplos de la invención (1-3) proporcionan mejores resultados que los ejemplos comparativos.

Como ejemplo de control, un aceite que contenía salicilato sin aditivo (C) ni aditivo (D) proporcionó un Recuento Lasentec de 1062,58.

TABLA 2

El contenido en salicilato fue en 11,9 y 3,8% en masa respectivamente a partir de una combinación de (B) (1) y (2).

Ejemplo	(C), % en masa	(D), % en masa	(D):(C)	Recuentos Lasentec
Comparativo	1,50	1,50	1,00	941,07
4	2,00	1,00	0,50	523,53
5	2,25	0,75	0,33	530,50
6	2,40	0,60	0,25	632,15

5 De nuevo, los resultados de la tabla muestran que el mejor rendimiento se logra a medida que la razón (D):(C) decrece. Los ejemplos de la invención (4-6) arrojan mejores resultados que el ejemplo comparativo.

En resumen, los resultados anteriores muestran que la selección de una razón específica de (D) a (C) proporciona una composición de aceite para motores marino de pistón troncal que exhibe una dispersancia de asfalteno mejorada. En ambas tablas, el Recuento Lasentec decrece inicialmente a medida que (D):(C) disminuye, alcanza un mínimo, y a continuación comienza a aumentar a medida que la razón disminuye adicionalmente.

10

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal de TBN 20 a 60, medido mediante ASTM D2896, para un motor marino encendido por compresión, de cuatro tiempos de media velocidad, que comprende o se prepara mezclando:
- 5 (A) 50% en masa o más de la composición de un aceite de viscosidad lubricante que contiene una proporción mayor o igual que 90% de componentes saturados y una proporción menor o igual que 0,03% de azufre;
- (B) una cantidad minoritaria menor que 30% en masa de la composición de un aditivo detergente que comprende uno o más hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo con exceso de base;
- 10 (C) uno o más anhídridos poliisobutenosuccínicos en una cantidad de 1 a 7% en masa de la composición, teniendo el poliisobuteno un peso molecular medio numérico de 200 a 3000; y
- (D) uno o más pentadecil fenoles lineales en posición meta sin impedimento estérico en una cantidad de 0,1 a 6,9% en masa de la composición;
- y en donde la razón en peso de (D) a (C) está en el intervalo de 0,15 a 0,6 y la tasa de tratamiento combinado de dicho o dichos hidroxibenzoatos, anhídridos y fenoles está en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente 5 a 25% en masa.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1 donde la razón en peso de (D) a (C) está en el intervalo de 0,20 a 0,55, más preferiblemente de 0,25 a 0,52, y lo más preferiblemente de 0,25 a 0,5.
3. La composición de las reivindicaciones 1 o 2, donde el aceite de viscosidad lubricante (A) comprende un fluido base del Grupo II, III, IV o V; preferiblemente un fluido base del Grupo II.
- 20 4. La composición de las reivindicaciones 1, 2 o 3 donde el hidroxibenzoato o los hidroxibenzoatos (B) es salicilato o son salicilatos.
5. La composición de la reivindicación 4, donde (B) comprende dos salicilatos, teniendo cada uno un TBN diferente, preferiblemente TBN mayores que 200, medidos mediante ASTM D2896.
- 25 6. La composición de la reivindicación 4, donde (B) es un único salicilato, que tiene preferiblemente un TBN mayor que 200 medido mediante ASTM D2896.
7. La composición de las reivindicaciones 4, 5 o 6 donde el o los salicilatos es o son salicilatos de calcio.
8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde el peso molecular medio numérico del poliisobuteno en (C) es de 350 a 1000, preferiblemente de 500 a 960, más preferiblemente de 600 a 950.
- 30 9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde (D) comprende líquido de cáscara de anacardo destilado hidrogenado, preferiblemente 3-pentadecilfenol.
10. Un método para preparar una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal de TBN 20 a 60, medido mediante ASTM D2896, para un motor marino de encendido por compresión de media velocidad que comprende combinar (B), de 1 a 7% en masa de la composición de (C) y de 0,1 a 6,9% en masa de la composición (D) con (A), cada uno definido como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la razón en peso de (D) a (C) esta en el intervalo de 0,15 a 0,6.
- 35 11. El uso de una combinación de aditivos (D) y (C) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, a una razón en peso de (D) a (C) en el intervalo de 0,15 a 0,6, en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón troncal de TBN 20 a 60, medido mediante ASTM D2896, para un motor marino de encendido por compresión de media velocidad que también comprende (A) y (B) como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, para mejorar el comportamiento del asfalto durante el funcionamiento de dicho motor, impulsado por un fuelóleo pesado, y su lubricación por la composición, según se mide utilizando el Método de Reflectancia de Haz Enfocado.
- 40 12. Un método de funcionamiento de un motor marino de encendido por compresión de media velocidad de pistón troncal que comprende:
- 45 (i) alimentar el motor con un fuelóleo pesado; y
- (ii) lubricar el cárter del motor con una composición de aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.