

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 913**

51 Int. Cl.:

C10M 143/00 (2006.01)

C10M 159/00 (2006.01)

C10M 159/12 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 20/02 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 20/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.12.2012** **E 12196825 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018** **EP 2607461**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

21.12.2011 EP 11195002

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

07.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOAN, MINH;
GARNER, TERENCE y
GIRSHICK, FREDERICK**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 657 913 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 la lubricación de motores de combustión interna diésel marinos de 2 tiempos y de 4 tiempos, los primeros denominados usualmente motores de cruceta y estos últimos motores de pistón. Sus lubricantes respectivos se conocen usualmente como lubricantes de cilindro diésel marino ("MDCL's") y aceites de motor de pistón tubular ("TPEO's").

Antecedentes de la invención

10 Los motores de cruceta son motores lentos con un intervalo de potencias de alto a muy alto. Incluyen dos partes lubricadas separadamente: el conjunto pistón/cilindro lubricado con lubricación de pérdida total por un aceite altamente viscoso (MDCL); y el cigüeñal lubricado por un lubricante menos viscoso, usualmente denominado aceite de sistema.

15 Los motores de pistón cilíndrico se pueden usar en aplicaciones de tracción ferroviaria, de generación de energía y marítima, y tienen una mayor velocidad que los motores de cruceta. Se usa un solo lubricante (TPEO) para la lubricación del cárter y del cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes principales y grandes, el árbol de levas y el engranaje de válvula, se lubrican por medio de un sistema de circulación bombeada. Las camisas del cilindro se lubrican parcialmente por lubricación por salpicaduras y parcialmente por aceite de los sistemas de circulación que llega hasta la pared del cilindro a través de agujeros en la falda del pistón vía de la biela y el pasador del pistón.

20 Se conoce en la técnica la inclusión de base lubricante pesada en MDCL's y TPEO's, siendo la base lubricante pesada un aceite de alta viscosidad que está altamente refinado y desparafinado y que se produce a partir de materias primas o colas residuales. Puede tener, por ejemplo, una viscosidad cinemática a 100°C de más de 25, usualmente mayor de 30 mm²s⁻¹, en forma de un producto desasfaltado extraído con disolvente de un residuo a vacío que tiene generalmente una viscosidad cinemática a 100°C de 28-36 mm²s⁻¹.

25 Sin embargo, la base lubricante pesada es cara y la técnica describe formas de reemplazarla. El documento WO 99/64543 describe MDCL's formulados sin base lubricante pesada y el documento US 2008/0287329 describe un TPEO que contiene poco o nada base lubricante pesada.

30 Un problema en la técnica es formular MDCL's y TPEO's libres de base lubricante pesada a coste reducido. Un problema adicional en la técnica es formular MDCL's y TPEO's libres de base lubricante pesada y al mismo tiempo proporcionar propiedades antidesgaste mejoradas.

Sumario de la invención

Se ha encontrado ahora que el uso de polímeros estrella tales como un copolímero amorfo de estireno-dieno en un MDCL o un TPEO permite superar el problema anterior.

35 De este modo, la presente invención proporciona una composición de aceite lubricante de motor marino de dos o cuatro tiempos que comprende 50% en masa o más de un aceite de viscosidad lubricante y

(A) menos de 50% en masa de aditivos; y

(B) un modificador de viscosidad en la forma de un polímero que comprende un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos que se extienden desde él, en una cantidad en el intervalo de 0,05-6% en masa;

40 en el que la composición incluye menos del 0,5% en masa, preferentemente menos del 0,1% en masa de una base lubricante pesada; preferentemente la base lubricante pesada está completa o sustancialmente ausente de la composición; y en el que la composición de aceite lubricante de motor marino de dos tiempos tiene un TBN de 40 a 100 usando la ASTM D2896, o la composición de aceite lubricante de motor marino de cuatro tiempos tiene un TBN de 25 a 60 usando la ASTM D2896.

En aspectos adicionales la presente invención comprende:

45 un método de lubricar un motor diésel marino de cruceta que comprende suministrar la composición al conjunto pistón/cilindro del motor;

un método de lubricar un motor diésel marino de pistón cilíndrico que comprende suministrar la composición al motor; y

50 un método de, o para, reducir la cantidad de base lubricante pesada en una composición de aceite lubricante de motor marino de dos tiempos o cuatro tiempos que comprende 50% en masa o más de un aceite de viscosidad

5 lubricante y (A) menos de 50% en masa de aditivos; comprendiendo el método las etapas de reemplazar, en parte o totalmente, la base lubricante pesada con (B) un modificador de la viscosidad en la forma de un polímero que comprende un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos que se extienden desde él, en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 6% en masa; y en el que la composición incluye menos de 0,5% en masa, preferentemente menos de 0,1% en masa, de base lubricante pesada; preferentemente la base lubricante pesada está completamente ausente de la composición.

En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, siempre y cuando se usen, tienen los significados que se indican a continuación:

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

10 "comprendiendo" o cualquier palabra cognada especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes citados, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o cognados se pueden incluir dentro de "comprende" o cognados, en las que "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

15 "cantidad mayoritaria" quiere decir 50% en masa o más de una composición;

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

"TBN" quiere decir índice de basicidad medido por la norma ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva, siempre y cuando se usen:

"contenido de calcio" es el medido por la norma ASTM 4951;

20 "contenido de fósforo" es el medido por la norma ASTM D5185;

"contenido de cenizas sulfatadas" es el medido por la norma ASTM D874;

"contenido de azufre" es el medido por la ASTM D2622;

"KV100" quiere decir viscosidad cinemática a 100°C, medida por la norma ASTM D445.

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

Adicionalmente, se entiende que cualquier límite superior e inferior de cantidad, alcance y proporción establecido aquí se puede combinar independientemente.

Descripción detallada de la invención

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

Aceite de viscosidad lubricante

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

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

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

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y sus derivados, en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados por polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de

etileno u óxido de propileno y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxilalquileno (por ejemplo, metilpolisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y sus ésteres mono- y poli-carboxílicos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos mixtos de C₃-C₈ y diéster de oxoácido de C₁₃ de tetraetilenglicol.

5 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con varios alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos
10 específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster 2-etilhexilo de ácido linoléico dímero y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

15 Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polialcoholes y ésteres de polialcohol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites basados en silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-silicona y los aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butilfenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites
20 lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los aceites no refinados, refinados y re-refinados se pueden usar en lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación
25 adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de la esterificación y usado sin tratamiento adicional son aceites no refinados.

Lubricante de cilindro diésel marino ("MDCL")

30 Un MDCL puede emplear 10-35, preferentemente 13-30, lo más preferentemente 16-24,% en masa de un concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto material base. Incluye preferentemente por lo menos 50, más preferentemente por lo menos 60, incluso más preferentemente por lo menos 70,% en masa de aceite de viscosidad lubricante basado en la masa total de MDCL.

El MDCL tiene un TBN de composición (usando la ASTM D2896) de 40-100, tal como 50-60.

Como ejemplos de proporciones típicas de aditivos en un MDCL se pueden citar los siguientes.

Aditivo	% en masa de a.i. (amplio)	% en masa de a.i. (preferido)
Detergente(s)	1-20	3-15
Dispersante(s)	0,5-5	1-3
Agente(s) antidesgaste	0,1-0,5	0,5-1,3
Dispersante de punto de vertido	0,03-1,15	0,05-0,1
Material base	el resto	el resto

35

Aceite de motor de pistón cilíndrico ("TPEO")

Un TPEO puede emplear 7-35, preferentemente 10-28, más preferentemente 12-24% en masa de un concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto el material base. El TPEO tiene un TBN de composición (usando la D2896) de 20-60, tal como 25-55.

40 Las siguientes se pueden mencionar como proporciones típicas de aditivos en un TPEO.

Aditivo	% en masa de a.i. (amplio)	% en masa de a.i. (preferido)
Detergente(s)	0,5-12	2-8
Dispersante(s)	0,5-5	1-3
Agente(s) antidesgaste	0,1-1,5	0,5-1,3
Inhibidor de oxidación	0,2-2	0,5-1,5
Inhibidor de corrosión	0,03-0,15	0,05-0,1
Dispersante de punto de vertido	0,03-1,15	0,05-0,1
Material base	el resto	el resto

5 Cuando se emplea una pluralidad de aditivos, puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más envases de aditivos que comprenden los aditivos, por lo que se pueden añadir varios aditivos simultáneamente al aceite base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) envase(s) de aditivo(s) en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezcla acompañada de un calentamiento suave, pero esto no es esencial. El(los) paquete(s) de aditivo(s) se formularán típicamente para contener el aditivo o aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando el(los) paquete(s) de aditivo(s) se combine(n) con una cantidad predeterminada de lubricante base. De este modo, los compuestos según la presente invención se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes aditivos que contienen ingredientes activos.

A continuación se proporciona una descripción más detallada de los componentes aditivos.

Detergentes

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

20 Un detergente comprende una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono para dar un detergente sobrebasificado que comprende un detergente neutralizado como capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato).

25 El detergente es preferentemente un aditivo de metal alcalino o metal alcalinotérreo tal como una sal de calcio, magnesio, sodio o bario sobrebasificada soluble en aceite o dispersable en aceite de un tensioactivo seleccionado entre fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en el que la sobrebasificación se proporciona mediante una sal insoluble en aceite del metal, por ejemplo, carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que se estabiliza por la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal de tensioactivo soluble en aceite puede ser el mismo o diferente de el del metal de la sal insoluble en aceite. Preferentemente, el metal, sea el metal de la sal soluble en aceite o insoluble en aceite, es calcio.

30 El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menor de 50 mg de KOH/g, medio, es decir 50-150 mg de KOH/g, o alto, es decir, por encima de 150 mg de KOH/g, según se determina por la ASTM D2896. Preferentemente, el TBN es medio o alto, es decir, más de 50 TBN. Más preferentemente, el TBN es por lo menos 60, más preferentemente por lo menos 100, más preferentemente por lo menos 150 y hasta 500, tal como hasta 350 mg de KOH/g, según se determina por la ASTM D2896.

35 Antioxidantes

La composición lubricante de motores diésel de pistón cilíndrico puede incluir por lo menos un antioxidante. El antioxidante puede ser amínico o fenólico. Como ejemplos de aminas se pueden mencionar aminas aromáticas secundarias tales como diarilaminas, por ejemplo, difenilaminas en las que cada grupo fenilo está substituido con alquilo con un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de antioxidantes se pueden mencionar fenoles impedidos, incluyendo mono-fenoles y bis-fenoles.

Preferentemente, el antioxidante, si está presente, se proporciona en la composición en una cantidad de hasta 3% en masa, basado en la cantidad total de la composición lubricante.

Se pueden proporcionar, si es necesario, otros aditivos tales como depresores del punto de vertido, anti-espumantes, inhibidores de la corrosión del metal, depresores del punto de vertido y/o desemulsionantes.

5 Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite" tal como se usan aquí, no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Sin embargo, esto quiere decir que son, por ejemplo, solubles o dispersables de forma estable en aceite hasta un punto suficiente para ejercer su efecto deseado en el medio en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede permitir también la incorporación de niveles más altos de un aditivo en particular, si se desea.

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

15 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes aditivos o concentrados que comprenden los aditivos, por lo que los aditivos se pueden añadir simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) paquete(s) aditivo(s) en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezcla acompañado de un calentamiento suave, pero esto no es esencial. El(los) paquete(s) aditivo(s) se formularán típicamente para contener el(los) aditivo(s) en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando se combina el(los) paquete(s) aditivo(s) con una cantidad predeterminada de lubricante base.

20 De este modo, los aditivos se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, lo más preferentemente de 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Las formulaciones finales pueden contener típicamente de alrededor de 5 a 40% en masa de los paquetes aditivos, siendo el resto aceite base.

Modificador de viscosidad

25 En esta invención, como se indica anteriormente, se proporciona adicionalmente un modificador (B) de la viscosidad.

Esta invención emplea polímeros que comprenden un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos que se extienden desde el núcleo. Tales polímeros se conocen como polímeros de forma de estrella (o polímeros radiales o estrella). Los ejemplos de intervalos de (B) en la composición incluyen 0,1-6, 0,1-5, 0,1-4, 0,1-3% en masa y un límite inferior de 1% en masa.

30 El modificador de viscosidad puede comprender por lo menos un polímero de forma de estrella, por lo menos parcialmente hidrogenado, derivable, por lo menos en parte, de la polimerización de un o más monómeros de dieno conjugado como se define aquí anteriormente. Apropiadamente, el polímero de forma de estrella incluye múltiples brazos que se extienden desde un núcleo central; siendo derivados los brazos de la polimerización de un o más monómeros de dieno conjugado como se define aquí anteriormente, y opcionalmente un monómero de hidrocarburo vinilaromático como se define aquí anteriormente.

35 Los brazos del polímero estrella pueden ser un homopolímero derivado esencialmente de la polimerización de un solo monómero de dieno conjugado como se define aquí, tal como isopreno o 1,3-butadieno, particularmente isopreno.

40 Alternativamente, los brazos del polímero estrella pueden ser un copolímero derivado esencialmente de la polimerización de dos o más monómeros de dieno conjugado como se define aquí, tales como un copolímero de isopreno y 1,3-butadieno, o un copolímero derivado esencialmente de la polimerización de uno o más monómeros de dieno conjugado como se define aquí y un monómero de hidrocarburo vinilaromático como se define aquí, tal como un copolímero de isopreno-estireno, un copolímero de butadieno-estireno o un copolímero de isopreno-butadieno-estireno.

45 Tal como se usa aquí con respecto a la composición de polímero, "esencialmente derivado" permite la inclusión de otras sustancias que no afectan materialmente a las características del polímero al que se aplica. Preferentemente, "esencialmente derivado" quiere decir que el monómero y comonómeros, en el caso de un copolímero, especificados, están presentes en una cantidad de por lo menos 90%, más preferentemente 95%, incluso más preferentemente mayor de 99% en masa del polímero.

50 Los brazos del polímero estrella pueden ser también un copolímero de bloques, preferentemente un copolímero de bloques lineal, más preferentemente un copolímero dibloque lineal, tal como uno representado por la siguiente fórmula general:



en la que:

A es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de hidrocarburo vinilaromático;

B es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de dieno conjugado;

x y z son, independientemente, un número igual a 0 o 1; y

y es un número entero que varía de 1 a alrededor de 15.

- 5 Los brazos del polímero estrella pueden ser también un copolímero de bloque lineal cónico tal como uno representado por la siguiente fórmula general:

A-A/B-B

en la que:

A es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de hidrocarburo vinilaromático;

- 10 B es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de dieno conjugado; y

A/B es un segmento cónico derivado tanto de monómero de hidrocarburo vinilaromático como de monómero de diolefina conjugada.

- 15 Preferentemente, los brazos del polímero estrella comprenden un copolímero de isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de estireno-isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de isopreno-estireno hidrogenado o un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado.

- 20 Lo más preferentemente, los brazos del polímero estrella comprenden un copolímero dibloque lineal como se define aquí. Preferentemente, el copolímero dibloque lineal comprende por lo menos un bloque derivable predominantemente de un monómero de hidrocarburo vinilaromático como se define aquí y por lo menos un bloque derivable predominantemente de uno o más monómeros de dieno conjugado como se define aquí. Preferentemente, el uno o más monómeros de dieno conjugado comprende isopreno, butadieno o una de sus mezclas. Lo más preferentemente, el copolímero dibloque lineal está por lo menos parcialmente hidrogenado.

- 25 Preferentemente, el por lo menos un bloque derivable predominantemente de un monómero de hidrocarburo vinilaromático (por ejemplo, estireno) en el copolímero dibloque lineal está presente en una cantidad de hasta 35%, incluso más preferentemente hasta 25%, lo más preferentemente de 5 a 25% en masa basado en la masa total del copolímero dibloque lineal.

Preferentemente, el por lo menos un bloque derivable predominantemente de uno o más monómeros de dieno conjugado está presente en una cantidad de más de 65%, incluso más preferentemente mayor o igual de 75%, lo más preferentemente de 75 a 95% en masa basado en la masa total del copolímero dibloque lineal.

- 30 Preferentemente, el copolímero dibloque lineal comprende por lo menos un bloque de poliestireno y un bloque derivado de isopreno, butadieno, o una de sus mezclas. Los copolímeros dibloque lineales muy preferidos comprenden copolímeros dibloque lineales que incluyen por lo menos un copolímero dibloque lineal seleccionado de copolímeros dibloque de estireno/isopreno hidrogenados, copolímero dibloque de estireno/butadieno hidrogenados y copolímeros dibloque de estireno/isopreno-butadieno hidrogenados.

- 35 Preferentemente, cuando el copolímero dibloque lineal comprende por lo menos un bloque de isopreno-butadieno el bloque se deriva predominantemente de 70 a 90% en masa de monómeros de isopreno y de 30 a 10% en masa de monómeros de 1,3-butadieno.

- 40 Los brazos del polímero estrella típicamente comprenden un copolímero derivado de 70 a 90% en masa de monómeros de isopreno y de 30 a 10% en masa de monómeros de 1,3-butadieno. Más preferentemente, los brazos del polímero estrella incluyen adicionalmente un monómero de hidrocarburo vinilaromático como se define aquí, particularmente estireno. Un copolímero muy preferido se deriva de monómeros de isopreno, monómeros de 1,3-butadieno y un monómero de hidrocarburo vinilaromático, especialmente estireno. El monómero de hidrocarburo vinilaromático puede estar presente en una cantidad de hasta 35% en masa, preferentemente hasta 25% en masa, basado en la masa total del copolímero.

- 45 Preferentemente, los brazos del polímero estrella se forman vía polimerización aniónica para formar un polímero vivo. Se ha encontrado que la polimerización aniónica proporciona copolímeros que tienen una estrecha distribución de peso molecular (M_w/M_n), tal como una distribución de peso molecular de menos de alrededor de 1,2

- 50 Como es bien conocido, y se describe, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. No. 4.116.917, se pueden preparar polímeros vivos por polimerización en disolución aniónica de una mezcla de los monómeros de dieno conjugado en presencia de un metal alcalino o un hidrocarburo y metal alcalino, por ejemplo, sodio-naftaleno, como iniciador aniónico. El iniciador preferido es litio o un monolitio-hidrocarburo. Los litio-hidrocarburos apropiados incluyen compuestos insaturados tales como alil-litio, metalil-litio; compuestos aromáticos tales como el fenil-litio, los toli-

litios, los xilil-litios y los naftil-litios y en particular los alquil-litios tales como metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio y n-hexadecil-litio. El iniciador preferido es el sec-butil-litio. El iniciador o iniciadores se pueden añadir a la mezcla de polimerización en dos o más etapas, opcionalmente junto con monómero adicional. Los polímeros vivos están olefinicamente insaturados.

5 Los disolventes en los que se forman los polímeros vivos son disolventes líquidos inertes, tales como hidrocarburos, por ejemplo hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano, metilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos, propilbencenos. Se prefiere el ciclohexano. También se pueden usar mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, aceites lubricantes.

10 La temperatura a la que se realiza la polimerización se puede variar dentro de un amplio intervalo, tal como de alrededor de -50°C a alrededor de 150°C, preferentemente de alrededor de 20°C a alrededor de 80°C. La reacción se lleva a cabo apropiadamente en una atmósfera inerte, tal como nitrógeno, y se puede realizar opcionalmente a presión, por ejemplo, a una presión de alrededor de 0,5 a alrededor de 10 bares.

15 La concentración del iniciador usado para preparar el polímero vivo también puede variar dentro de un amplio intervalo y está determinada por el peso molecular deseado del polímero vivo.

Para formar el polímero estrella, los polímeros vivos formados mediante el procedimiento anterior se hacen reaccionar en una etapa de reacción adicional, con un agente de copulación de polialqueno. Los agentes de copulación de polialqueno capaces de formar polímeros estrella se conocen desde hace varios años y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. No. 3.985.830. Los agentes de copulación de polialqueno son convencionalmente compuestos que tienen por lo menos dos grupos alqueno no conjugados. Tales grupos están usualmente unidos al mismo o a diferente resto aceptor de electrones, por ejemplo, un núcleo aromático. Tales compuestos tienen la propiedad de que por lo menos los grupos alqueno son capaces de reaccionar independientemente con diferentes polímeros vivos y, con respecto a esto, son diferentes de los monómeros convencionales polimerizables con dieno conjugado tales como butadieno, isopreno, etc. Se pueden usar agentes de copulación de polialqueno puros o de grado técnico. Tales compuestos pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Los ejemplos de compuestos alifáticos incluyen polivinil- y polialil-acetileno, diacetilenos, fosfatos y fosfatos así como dimetacrilatos, por ejemplo, dimetilacrilato de etileno. Los ejemplos de compuestos heterocíclicos apropiados incluyen divinilpiridina y diviniltiofeno

20 Los agentes de copulación preferidos son compuestos polialquenoaromáticos y los más preferidos son los compuestos polivinilaromáticos. Los ejemplos de tales compuestos incluyen aquellos compuestos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, xileno, antraceno, naftaleno y dureno, que están substituidos con por lo menos dos grupos alqueno, preferentemente unidos directamente a los mismos. Los ejemplos específicos incluyen los polivinilbencenos, por ejemplo, divinil-, trivinil- y tetravinil-bencenos; divinil-, trivinil- y tetravinil orto-, meta- y para-xilenos, divinilnaftaleno, diviniletilbenceno, divinilbifenilo, diisobutenilbenceno, diisopropenilbenceno y diisopropenilbifenilo. Los compuestos aromáticos preferidos son los representados por la fórmula $A-(CH=CH_2)_x$ en la que A es un núcleo aromático opcionalmente substituido y x es un número entero de por lo menos 2. El divinilbenceno, en particular metadivinilbenceno, es el compuesto aromático más preferido. Se puede usar divinilbenceno puro o de grado técnico (que contiene otros monómeros, por ejemplo estireno y etilestireno). Los agentes de copulación se pueden usar en una mezcla con pequeñas cantidades de monómeros añadidos que aumentan el tamaño del núcleo, por ejemplo, estireno o alquilestireno. En tal caso, el núcleo se puede describir como un núcleo de poli(compuesto de copulación de dialqueno/compuesto aromático monoalquenoilico), por ejemplo, un núcleo de poli(divinilbenceno/compuesto aromático monoalquenoilico).

35 El agente de copulación de polialqueno se debe añadir al polímero vivo después de que la polimerización de los monómeros esté sustancialmente completa, es decir, el agente se debe añadir sólo después de que sustancialmente todo el monómero se haya convertido en los polímeros vivos.

40 La cantidad de agente de copulación de polialqueno añadida puede variar dentro de un amplio intervalo, pero preferentemente, se usan por lo menos 0,5 moles del agente de copulación por mol de polímero vivo insaturado. Se prefieren cantidades de alrededor de 1 a alrededor de 15 moles, preferentemente de alrededor de 1,5 a alrededor de 5 moles por mol de polímero vivo. La cantidad, que se puede añadir en dos o más etapas, es usualmente una cantidad suficiente para convertir por lo menos de alrededor de 80% en masa a 85% en masa del polímero vivo en polímero en forma de estrella.

45 La reacción de copulación se puede llevar a cabo en el mismo disolvente que la reacción de polimerización viva. La reacción de copulación se puede llevar a cabo a temperaturas dentro de un intervalo amplio, tal como de 0°C a 150°C, preferentemente de alrededor de 20°C a alrededor de 120°C. La reacción se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte, por ejemplo, nitrógeno y a presión de alrededor de 0,5 bar a alrededor de 10 bares.

50 Los polímeros estrella así formados se caracterizan por un centro o núcleo denso de poli(agente de copulación de polialqueno) reticulado y varios brazos de polímeros insaturados sustancialmente lineales que se extienden hacia fuera desde el núcleo. El número de brazos puede variar considerablemente, pero está típicamente entre alrededor

de 4 y 25.

Los polímeros estrella resultantes se pueden hidrogenar a continuación usando cualquier medio adecuado. Se puede usar un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un compuesto de cobre o molibdeno. También se pueden usar catalizadores que contienen metales nobles o compuestos que contienen metales nobles. Los catalizadores de hidrogenación preferidos contienen un metal no noble o un compuesto que contiene metal no noble del Grupo VIII de la Tabla Periódica, por ejemplo, hierro, cobalto y particularmente níquel. Los ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen níquel Raney y níquel sobre kieselguhr. Los catalizadores de hidrogenación particularmente apropiados son los obtenidos haciendo reaccionar compuestos de hidrocarbilo metálico con compuestos orgánicos de cualquiera de los metales del grupo VIII, hierro, cobalto o níquel, conteniendo estos últimos compuestos por lo menos un compuesto orgánico que está unido al átomo de metal vía un átomo de oxígeno como se describe, por ejemplo, en la Patente del Reino Unido No. 1.030.306. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos provocando que un trialkilaluminio (por ejemplo, trietilaluminio (Al(Et)₃) o triisobutilaluminio) reaccione con una sal de níquel de un ácido orgánico (por ejemplo diisopropilsalicilato de níquel, naftenato de níquel, 2-etilhexanoato de níquel, di-terc-butilbenzoato de níquel, sales de níquel de ácidos monocarboxílicos saturados obtenidos por reacción de olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono en la molécula con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores ácidos) o con enolatos o fenolatos de níquel (por ejemplo, acetoniilacetato de níquel, la sal de níquel de butilacetofenona). Los catalizadores de hidrogenación apropiados serán bien conocidos por los expertos en la técnica y la lista precedente no pretende de ningún modo ser exhaustiva

La hidrogenación del polímero estrella se realiza apropiadamente en disolución, en un disolvente que es inerte durante la reacción de hidrogenación. Son apropiados hidrocarburos saturados y mezclas de hidrocarburos saturados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación es el mismo que el disolvente en el que se realiza la polimerización. Apropiadamente, se hidrogena por lo menos el 50%, preferentemente por lo menos el 70%, más preferentemente por lo menos el 90%, lo más preferentemente por lo menos el 95% en masa de la insaturación olefínica original.

El polímero estrella hidrogenado se puede recuperar a continuación en forma sólida en el disolvente en el que se hidrogena por cualquier medio conveniente, tal como por evaporación del disolvente. Alternativamente, se puede añadir aceite, por ejemplo, aceite lubricante, a la disolución, y el disolvente se separa de la mezcla formada de este modo para proporcionar un concentrado. Los concentrados apropiados contienen de alrededor de 3% en masa a alrededor de 25% en masa, preferentemente de alrededor de 5% en masa a alrededor de 15% en masa del mejorador de VI de polímero estrella hidrogenado.

Los polímeros estrella útiles en la práctica de la presente invención pueden tener un peso molecular promedio en número de alrededor de 10.000 a 700.000, preferentemente de alrededor de 30.000 a 500.000. La expresión "peso molecular promedio en número", tal como se usa aquí, se refiere al peso promedio en número medido por Cromatografía de Permeación de Gel ("GPC") con un patrón de poliestireno, subsiguiente a la hidrogenación. Es importante advertir que, cuando se determina el peso molecular promedio en número de un polímero estrella usando este método, el peso molecular promedio en número calculado será menor que el peso molecular real debido a la estructura tridimensional del polímero estrella.

En una realización preferida, el polímero estrella de la presente invención se deriva de alrededor de 75% a alrededor de 90% en peso de isopreno y alrededor de 10% a alrededor de 25% en peso de butadieno, y se incorporan más del 80% en peso de las unidades de butadieno al producto de adición en 1,4. En otra realización preferida, el polímero estrella de la presente invención comprende unidades de butadieno amorfo derivadas de alrededor de 30 a alrededor de 80% en masa de incorporación en 1,2 y de alrededor de 20 a alrededor de 70% en masa de incorporación en 1,4 de butadieno. En otra realización preferida, el polímero estrella se deriva de isopreno, butadieno o una de sus mezclas, y contiene además de alrededor de 5 a alrededor de 35% en masa de unidades de estireno.

Típicamente, el polímero estrella tiene un índice de estabilidad de cizalladura (SSI) de alrededor de 1% a 35% (30 ciclos). Un ejemplo de un mejorador de VI de polímero estrella comercialmente disponible que tiene un SSI igual o menor de 35 es Infineum SV200™, disponible en Infineum USA LP e Infineum UK Ltd. Otros ejemplos de mejoradores VI de polímero estrella comercialmente disponibles que tienen un SSI igual o menor de 35 incluyen Infineum SV250™, Infineum SV261™ e Infineum SV270™, también disponibles de Infineum USA LP e Infineum UK Ltd.

Típicamente, el modificador de la viscosidad se puede proporcionar en una cantidad de 0,01 a 20, preferentemente de 1 a 15% en masa, basado en la masa de la composición de aceite lubricante.

Opcionalmente, uno o ambos tipos de modificadores de viscosidad usados en la práctica de la invención se pueden proporcionar con grupos funcionales que contienen nitrógeno que imparten capacidades de dispersión al mejorador de VI. Una tendencia en la industria ha sido usar tales mejoradores de VI "multifuncionales" en lubricantes para reemplazar parte o todo el dispersante. Se pueden añadir grupos funcionales que contienen nitrógeno a un mejorador de VI polimérico mediante el injerto de un resto que contiene nitrógeno o hidroxilo, preferentemente un

resto que contiene nitrógeno, sobre la cadena principal polimérica del mejorador de VI (funcionalizando). Los procedimientos para el injerto de un resto que contiene nitrógeno sobre un polímero son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, poner en contacto el polímero y el resto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, bien puro, o en presencia de un disolvente. El iniciador de radicales libres se puede generar por cizalladura (como en un extrusor) o calentamiento de un precursor iniciador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno.

La cantidad de monómero de injerto que contiene nitrógeno dependerá, hasta cierto punto, de la naturaleza del polímero sustrato y del nivel de dispersión requerido del polímero injertado. Para impartir características de dispersión a los copolímeros tanto estrella como lineales, la cantidad de monómero injertado que contiene nitrógeno está apropiadamente entre alrededor de 0,4 y alrededor de 2,2% en masa, preferentemente de alrededor de 0,5 a alrededor de 1,8% en masa, lo más preferentemente de alrededor de 0,6 a alrededor de 1,2% en masa, basado en el peso total de polímero injertado.

Los métodos para injertar monómero que contiene nitrógeno en cadenas principales de polímero, y los monómeros de injerto que contienen nitrógeno apropiados son conocidos y descritos, por ejemplo, en la Patente de EE.UU. No. 5.141.996, WO 98/13443, WO 99/21902, Patente de EE.UU. No. 4.146.489, Patente de EE.UU. No. 4.292.414, y Patente de EE.UU. No. 4.506.056. (véase también J. Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol. 26, 1189-1198 (1988); J. Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 20, 481-486 (1982) and J. Polymer Science, Polymer Letters, Vol. 21, 23-30 (1983), todos de Gaylord and Mehta y Degradation and Cross-linking of Ethylene-Propylene Copolymer Rubber on Reaction with Maleic Anhydride and/or Peroxides; J. Applied Polymer Science, Vol. 33, 2549-2558 (1987) de Gaylord, Mehta and Mehta

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante, pero no está limitada en modo alguno, a los siguientes ejemplos.

MDCL's

Se formuló un conjunto de MDCL's, que contiene cada uno 20,89% en masa de los mismos aditivos en las proporciones y que tiene un TBN de aproximadamente 70. El conjunto comprendía un control que consiste en aditivo y aceite base; una referencia que consiste en aditivos, aceite base y base lubricante pesada; y un MDCL de la invención que consiste en aditivos, aceite base y modificador de la viscosidad. Los aditivos eran aditivos conocidos en la técnica y usados en proporciones conocidas en la técnica para conferir propiedades de MDCL. El modificador de la viscosidad era un copolímero estrella en forma de copolímero amorfo de dieno-estireno. La base lubricante pesada era una base lubricante pesada del Grupo I con una viscosidad cinemática > 20 cSt a 100°C. El aceite base era un aceite base del Grupo 1.

TPEO's

Se formuló un conjunto de TPEO's, que contiene cada uno 16% en masa de los mismos aditivos en las mismas proporciones y que tiene un TBN de aproximadamente 40. El conjunto comprendía un control que consistía en aditivos y aceite base; una referencia que consiste en aditivos, aceite base y base lubricante pesada; y un MDCL de la invención que consiste en aditivos, aceite base y modificador de la viscosidad. Los aditivos eran aditivos conocidos en la técnica y usados en proporciones conocidas en la técnica para conferir propiedades de TPEO. El modificador de la viscosidad, base lubricante pesada y aceite base eran como los usados en los MDCL's.

Ensayo y resultados

Las muestras de las formulaciones anteriores se ensayaron usando un anillo alternante de alta frecuencia (HFRR) de PCS Instruments en un protocolo estándar que comprende las siguientes condiciones:

120 minutos

20 Hz de movimiento alternativo de 1 mm de longitud de carrera

200 g de carga usando sustratos de acero suministrados por el fabricante del equipo estándar.

Cada ensayo se repitió dos veces más y la medida de desgaste registrada era la media de estos valores.

Los datos de HFRR para las composiciones se resumen en la tabla siguiente.

ES 2 657 913 T3

Tabla 1

TPEO	Aditivo	Aceite base	Base lubricante pesada	Polímero estrella	Resultado (volumen de desgaste m ³)
Control	16	84	-	-	5,584
Referencia	16	75,5	8,5	-	8,279
1	16	82,98	-	1,02	2,170
MDCL					
Control	20,89	79,11	-	-	33,960
Referencia	20,89	58,89	20,22	-	3,940
2	20,89	76,68	-	2,43	13,291

5 Los resultados anteriores muestran que el polímero estrella de estireno-dieno isopreno amorfo reduce ventajosamente el volumen de cicatriz de desgaste comparado con el control y referencia para los aceites de TPEO. Para MDCL es claramente ventajoso incluir el polímero estrella frente a no usar base lubricante pesada en absoluto.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante de motor marino de dos o cuatro tiempos que comprende 50% en masa o más de un aceite de viscosidad lubricante y
 - (A) menos de 50% en masa de aditivos; y
 - 5 (B) un modificador de la viscosidad en forma de un polímero que comprende un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos que se extienden desde él, en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 6% en masa;

en el que la composición incluye menos del 0,5% en masa, preferentemente menos del 0,1% en masa, de base lubricante pesada; preferentemente la base lubricante pesada está completamente ausente de la composición; y en el que la composición de aceite lubricante de motores marinos de dos tiempos tiene un TBN de 40 a 100 usando la ASTM D2896, o la composición de aceite lubricante de motores marinos de cuatro tiempos tiene un TBN de 25 a 60 usando la ASTM D2896.
- 10 2. La composición según la reivindicación 1, en la que los brazos del polímero comprenden un copolímero de isopreno-butadieno hidrogenado, copolímero de estireno-isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de isopreno-estireno hidrogenado o un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado.
- 15 3. La composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que los brazos poliméricos comprenden un copolímero dibloque lineal.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero tiene un peso molecular promedio en número de 10.000-700.000, tal como 30.000-500.000.
- 20 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en forma de un lubricante de cilindro diésel marino.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la forma de un aceite de motor de pistón cilíndrico.
- 25 7. El uso de un modificador (B) de la viscosidad como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 como reemplazo, en parte o totalmente, de la base lubricante pesada en un lubricante de cilindro diésel marino o un aceite de motor de pistón cilíndrico de modo que el lubricante de cilindro diésel marino o el aceite de motor de pistón cilíndrico incluya menos de 0,5% en masa, preferentemente menos de 0,1% en masa, de base lubricante pesada
8. Un método de lubricación de un motor diésel marino de cruceta que comprende suministrar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-5 al conjunto pistón/cilindro del motor.
- 30 9. Un método de lubricación de un motor diésel marino de pistón cilíndrico que comprende suministrar una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1-4 o 6 al motor.
10. Un método de reducción de la cantidad de base lubricante pesada en una composición de aceite lubricante de motor marino de dos tiempos o cuatro tiempos que comprende 50% en masa o más de un aceite de viscosidad lubricante y (A) menos de 50% en masa de aditivos; comprendiendo el método la etapa de reemplazar, en parte o totalmente, la base lubricante pesada con (B) un modificador de la viscosidad en la forma de un polímero que
 - 35 comprende un núcleo y una pluralidad de brazos poliméricos que se extiende desde él, en una cantidad en el intervalo de 0,05 a 6% en masa; en el que la composición de aceite lubricante de motor marino de dos tiempos o cuatro tiempos comprende menos de 0,5% en masa de base lubricante pesada.
11. El método según la reivindicación 10, en el que la composición incluye menos de 0,1% en masa de base lubricante pesada; preferentemente la composición está completamente libre de base lubricante pesada.
- 40 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, en el que la composición de aceite lubricante de motor marino de dos tiempos tiene un TBN de 40 a 100 usando la ASTM D2896, o la composición de aceite lubricante de motor marino de cuatro tiempos tiene un TBN de 25 a 60 usando la ASTM D2896.