

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 658 621**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 129/54 (2006.01)

C10M 159/20 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

C10N 10/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2014 E 14171965 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2018 EP 2824165**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

09.07.2013 EP 13175702

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

12.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GREGORY, LAURA y
SHORT, BEN**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 658 621 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 un método para mejorar la dispersancia de asfaltenos en un motor marino de pistón cilíndrico.

Esta invención se refiere también al uso de un sistema detergente para mejorar la dispersancia de asfaltenos en un motor marino de pistón cilíndrico.

10 Esta invención se refiere también al uso de un sistema detergente que comprende una combinación de hidroxibenzoatos en una composición lubricante de motor marino de pistón cilíndrico para un motor marino de ignición por compresión (diésel) de cuatro tiempos de velocidad media para mejorar el rendimiento de dispersión de asfaltenos de la composición.

Antecedentes de la invención

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

Por lo tanto, es muy deseable que los aceites de motor de pistón cilíndrico ('TPEO's) prevengan o inhiban la precipitación de asfaltenos.

25 El documento EP-B-1992 678 describe aceites de motor de pistón cilíndrico que contienen combinaciones de sales de calcio de ácido alquilsalicílico sobrebásificadas para mejorar las propiedades de desgaste. No se hace mención de la dispersancia de asfaltenos.

Se ha encontrado ahora que, usando ciertas combinaciones de hidroxibenzoato en un TPEO, es posible conseguir propiedades mejoradas de dispersancia de asfaltenos.

30 Sumario de la invención

Un primer aspecto de la invención es el uso de un sistema detergente que incluye (i) un sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 20-28 átomos de carbono, en una composición de aceite lubricante marino de pistón cilíndrico para motor marino de ignición por compresión de velocidad media durante el funcionamiento del motor, en el que el sistema detergente comprende además (ii) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono, siendo la relación de % en peso de Ca de (ii) a (i) mayor que uno, siendo dicho uso para mejorar el rendimiento de dispersancia de asfaltenos de la composición.

40 Un segundo aspecto de la invención es el uso de un sistema detergente que incluye (i) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 20-28 átomos de carbono en una composición de aceite lubricante marino de pistón cilíndrico para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media durante el funcionamiento del motor, impulsado por un fueloil pesado, y su lubricación por la composición, en el que el sistema detergente comprende además (ii) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono, siendo la relación de % en peso de Ca de (ii) a (i) mayor que uno, siendo dicho uso para mejorar el rendimiento de dispersancia de asfaltenos de la composición en comparación con el del funcionamiento análogo usando un sistema detergente cuya relación de % en peso de Ca es uno o menos y/o en el que (ii) tiene un TBN de 250 o mayor.

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

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

"que comprende" o cualquier palabra relacionada especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes, pero no excluye la presencia o adición de una o más características, etapas, números enteros, componentes o sus grupos diferentes; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o

cognados, puede estar incluida dentro de "comprende" o cognados, en la que "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

"cantidad principal" quiere decir 50% en masa o más de una composición; preferentemente 40 en masa o más de una composición; más preferentemente 30% en masa o más de una composición;

- 5 "cantidad minoritaria" quiere decir menos del 50% en masa de una composición; preferentemente menos del 40% en masa de una composición; más preferentemente menos de 30% en masa de una composición;

"TBN" quiere decir número de base total tal como se mide por la ASTM D2896.

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

"contenido de calcio" es tal como se mide por la ASTM 4951;

- 10 "contenido de fósforo" es tal como se mide por la ASTM D5185;

"contenido de ceniza sulfatada" es tal como se mide por la ASTM D874;

"contenido de azufre" es tal como se mide por la ASTM D2622;

"KV 100" quiere decir viscosidad cinemática a 100°C tal como se mide por la ASTM D445.

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

Además, se entiende que cualquiera de los límites superior e inferior de cantidad, intervalo y relación establecidos se pueden combinar aquí independientemente.

Descripción detallada de la invención

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

Aceite de viscosidad lubricante

- 25 La composición de aceite lubricante marino de pistón cilíndrico de la invención comprende una cantidad principal de una aceite de viscosidad lubricante. Ese puede variar en viscosidad de aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados. Tal aceite se puede denominar aceite base. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm²/s, tal como se mide a 100°C. El aceite puede ser un aceite natural o sintético.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y, aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido hidrorefinados de los tipos parafínico, nafténico y mezcla parafínico-nafténico. También se pueden usar aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto

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

- 35 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 se pueden ejemplificar por los polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metil-polisopropilenglicol-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 mixtos de ácidos grasos de C₃-C₈ y el diéster de oxoácido de C₁₃ de tetraetilenglicol.

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

de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

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

5 Los aceites basados en silicio tales como aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-silicona y 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-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

10 Los aceites no refinados, refinados y re-refinados se pueden usar en lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son aquellos obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin otro tratamiento de purificación. Por ejemplo, un aceite de esquistos obtenido directamente de las operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional, son aceites no refinados. Los aceites refinados son similares a los aceites no
15 refinados excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolvente, extracción con ácido o base, filtración y percolación son conocidas por los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen por procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados pero comienzan con aceite que ya se ha usado en servicio. Tales aceites re-refinados se conocen también como aceites recuperados o
20 reprocesados y se someten a menudo a procesamiento adicional usando técnicas para retirar los aditivos gastados y los productos de descomposición del aceite.

La publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Addendum 1, diciembre de 1998. clasifica los aceites base como sigue:

25 a) Los aceites base del grupo I contienen menos de 90 por ciento de saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

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

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

d) Los aceites base del grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

35 e) Los aceites base del grupo V incluyen todos los demás aceites base no incluidos en el grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para los aceites base están tabulados a continuación (tabla E-1):

Propiedad	Método de ensayo
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

40 A modo de ejemplo, la presente invención abarca los aceites base del grupo I, grupo II, grupo III y grupo IV y también los aceites base derivados de hidrocarburos sintetizados por el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o 'syngas') se genera primero y a continuación se convierte en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos típicamente requieren un procesamiento adicional para ser útiles como un aceite base. Por ejemplo, se pueden, por métodos conocidos en la técnica, hidroisomerizar; hidrocrackear e hidroisomerizar; desparafinar; o

5 hidroisomerizar y desparafinar. El gas de síntesis puede estar hecho, por ejemplo, de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformado con vapor de agua, cuando el material base se puede denominar aceite base de gas a líquido ("GTL"); o de la gasificación de biomasa, cuando el material base se puede denominar aceite base de biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"); o de la gasificación de carbón, cuando el material base se puede denominar aceite base de carbón a líquido ("CTL").

10 Preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 50% en masa o más de un material base que contiene 50% en masa o más de un material base que contienen más o igual a 90% de saturados y menos o igual al 0,03% de azufre o una de sus mezclas. Preferentemente, contiene 60, tal como 70, 80 o 90% en masa o más del material base definido o una de sus mezclas. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo del material base definido o una de sus mezclas.

15 Lo más preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 50% en masa o más de un material base que contiene 50% en masa o más de un material base que contienen menos de 90% de saturados y más de 0,03% de azufre o una de sus mezclas. Preferentemente, contiene 60, tal como 70, 80 o 90% en masa o más del material base definido o una de sus mezclas. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo del material base definido o una de sus mezclas.

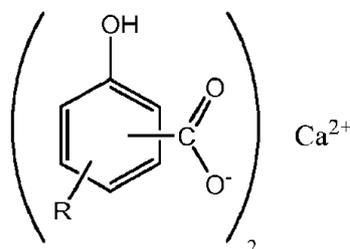
La composición puede tener un TBN en el intervalo de 20-60, preferentemente 25-55.

Sistema detergente

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

25 En la presente invención, los detergentes (i) y (ii) son sales de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificadas, preferentemente sales de calcio de salicilato sustituido con alquilo.

Un detergente de salicilato de tal sistema típicamente tiene la estructura mostrada:



30 en la que R es un grupo alquilo lineal. Puede haber más de un grupo R unido al anillo bencénico. El grupo COO⁻ puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

En (i), R tiene 20-28, preferentemente 20-24, átomos de carbono. En (ii), R tiene 14-18 átomos de carbono. Cada (i) e (ii) pueden ser mezclas.

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

40 El término "sobrebásificado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los cuales la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor que uno. El término "bajo contenido de base" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes de resto metálico a resto ácido es mayor que 1, y hasta alrededor de 2.

45 La basicidad de los detergentes se puede expresar como un número de base total (TBN). Un número de base total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebásificado. El TBN se puede medir usando la norma ASTM estándar D2896 o un procedimiento equivalente. Los detergentes, como se afirma, cada uno tiene un TBN por debajo de 250; por ejemplo, el TBN está en el intervalo de 60 a 250, preferentemente de 150 a 250.

La relación de % en peso de Ca de (ii) a (i) es como se afirma mayor que uno, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 50,

preferentemente de 1 a 3.

La tasa de tratamiento del sistema detergente contenido en la composición de aceite lubricante, por ejemplo, puede estar en el intervalo de 1 a 25, preferentemente de 2 a 20, más preferentemente de 5 a 18% en masa.

Co-aditivos

5 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender además aditivos, diferentes y adicionales al sistema detergente. Tales aditivos adicionales, por ejemplo, pueden incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilditiofosfatos de cinc, antioxidantes y

10 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivos que comprenden los aditivos, por lo que el sistema detergente se puede añadir simultáneamente al aceite base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) paquete(s) de aditivos en el aceite lubricante se puede facilitar por disolventes y por mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El(los) paquete(s) de aditivos se formulará(n) típicamente para que contenga(n) 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

15 el(los) paquete(s) de aditivo se combinan con una cantidad predeterminada de aceite base. De este modo, el sistema detergente, según la presente invención, se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivo que contienen ingredientes activos en una cantidad, basado en el paquete de aditivos, de por ejemplo, de 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, lo más preferentemente de 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

20

Las formulaciones finales como aceite de motor de pistón cilíndrico pueden contener típicamente 30, preferentemente de 10 a 28, más preferentemente de 12 a 24% en masa del(de los) paquete(s) de aditivos, siendo el resto aceite base.

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

25 Ejemplos

Componentes

Se usaron los siguientes componentes:

Detergente (ii):

A: un detergente de alquilsalicilato de calcio de TBN 225 y cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono.

30 B: un detergente de alquilsalicilato de calcio de TBN 350 y cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono.

C: un detergente de alquilsalicilato de calcio de TBN 64 y cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono.

Detergente (i): un detergente de alquilsalicilato de calcio de TBN 223 cuyo grupo alquilo tiene 20-24 átomos de carbono.

Aceite base I: aceite base del grupo I de la API extraído con disolvente.

35 HFO: un fueloil pesado (ISO-F-RMK 380)

Lubricantes

Las selecciones de los componentes anteriores se mezclaron para dar una gama de lubricantes de motor marino de pistón cilíndrico. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia para propósitos de comparación. Las composiciones de los lubricantes analizados se muestran en las tablas a

40 continuación bajo el encabezamiento "resultados". Cada lubricante tenía un TBN de alrededor de 40. Cada lubricante también contenía la misma cantidad de HFO.

Ensayos

Dispersión de luz

Los lubricantes de ensayo se evaluaron para determinar la dispersancia de asfaltenos usando dispersión de luz según el método de reflectancia del haz enfocado ("FBRM") que predice la aglomeración de asfaltenos y por consiguiente la formación de 'lodo negro'.

45

El método de ensayo FBRM se dio a conocer en el 7th International Symposium on Marine Engineering, Tokio, 24-28 de octubre de 2005, y se publicó en 'The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of

Base Stocks' in the Conference Proceedings. Más detalles se dieron a conocer en el Congreso de CIMAC, Viena, 21-24 de mayo de 2007 y se publicaron en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines – An Additive Approach" in the Congress Proceedings. En este último documento se describe que usando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predice el rendimiento de sistemas lubricantes basados en aceites base que contienen más de o menos de 90% de saturados y más de o menos de 0,03% de azufre. Las predicciones de rendimiento relativo obtenidas de FBRM se confirmaron por ensayos de motores en motores diésel marinos.

La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja la luz láser para llegar a la punta de la sonda. En la punta, una óptica enfoca la luz láser a un punto pequeño. La óptica se gira de modo que el rayo enfocado escanee un camino circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen por delante de la ventana, intersectan el camino de escaneo, dando luz retrodispersada por las partículas individuales.

El haz láser de escaneo viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas son efectivamente estacionarias. Cuando el haz enfocado llega a un borde de la partícula la cantidad de luz retrodispersada se incrementa; la cantidad decrecerá cuando el haz enfocado llegue al otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión incrementada. El período de tiempo de retrodispersión de una partícula se multiplica por la velocidad de escaneo y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos cualesquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerda, un gráfico de números de longitudes de cuerda (partículas) medidos como una función de las dimensiones de longitud de cuerda en micrómetros. Como las medidas se realizan en tiempo real, las estadísticas de una distribución se pueden calcular y rastrear. El FBRM típicamente mide decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que da como resultado una distribución robusta de longitud de cuerda por número. El método da una medida absoluta de la distribución de tamaño de partícula de las partículas de asfaltenos.

La sonda de reflectancia del haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución de tamaño de partícula de 1 µm a 1 mm. Los datos de FBRM se pueden presentar de varias maneras. Los estudios han sugerido que las cuentas medias por segundo se pueden usar como una determinación cuantitativa de la dispersancia de asfaltenos. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, la tasa de conteo medio (en todo el intervalo de tamaños) se monitorizó usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones de lubricante de ensayo se calentaron a 60°C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura llegó a 60°C, la sonda de FBRM se insertó en la muestra. Se introdujo una alícuota de fueloil pesado (10% peso/peso) en la formulación de lubricante con agitación usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor para las cuentas medias por segundo cuando la tasa de conteo había llegado a un valor de equilibrio (típicamente después de 30 minutos).

Resultados

Dispersión de luz

Los resultados de los ensayos de FBRM se resumen en la tabla 1 a continuación, en la que el menor recuento de partículas indica mejor rendimiento.

El ejemplo 1 es un ejemplo de la invención y los Ejemplos A-F son ejemplos de comparación.

Resultados

Ejemplo	Alquil de C ₁₄₋₁₈ -salicilato (225) (ii) A	Alquil de C ₁₄₋₁₈ -salicilato (350) (ii) B	Alquil de C ₁₄₋₁₈ -salicilato (64) (ii) C	Alquil de C ₂₀₋₂₄ -salicilato (223) (i)	Relación de Ca de (ii) a (i)	Recuento Lasentec
1	10,00	-	-	7,90	1,28	40,1
A	-	8,40	-	5,00	2,65	377,7
B	-	6,00	-	8,50	1,11	333,8
C	-	3,00	-	13,00	0,36	700,2
D	-	-	-	17,94	-	243,4
E	5,00	8,30	-	-	-	1.037,6
F	-	9,80	10,00	-	-	187,8

ES 2 658 621 T3

Los números entre paréntesis después del salicilato son TBN's.

Como se muestra anteriormente, el mínimo recuento Lasentec se consigue con el uso del ejemplo 1 que es de la invención. (El menor recuento de partículas indica mejor rendimiento).

REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de un sistema detergente que incluye (i) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 20-28 átomos de carbono, en una composición de aceite lubricante marino de pistón cilíndrico para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media durante el funcionamiento del motor, en el que el sistema detergente comprende además (ii) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono, siendo la relación de % en peso de Ca de (ii) a (i) mayor que uno, siendo dicho uso para mejorar el rendimiento de dispersancia de asfaltenos de la composición.
2. El uso de la reivindicación 1, en el que los hidroxibenzoatos, (i) y (ii), son cada uno salicilatos.
- 10 3. El uso de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el(los) grupo(s) alquilo de (i) tiene(n) 20-24 átomos de carbono.
4. El uso de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la composición tiene un TBN en el intervalo 20-60, preferentemente 25-55.
- 15 5. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la relación de % en peso de Ca está en el intervalo de 1 a 50, preferentemente de 1 a 3.
6. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la composición comprende un aceite de una viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene 50% en masa o más de un aceite base que contiene menos de 90% de saturados y/o más de 0,03 por ciento de azufre.
- 20 7. El uso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la composición comprende un aceite de una viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene 50% en masa o más de un aceite base que contiene más de o igual a 90% de saturados y menos de o igual a 0,03% de azufre.
- 25 8. El uso de un sistema detergente que incluye (i) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 20-28 átomos de carbono, en una composición de aceite lubricante marino de pistón cilíndrico para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media durante el funcionamiento del motor, en el que el sistema detergente comprende además (ii) una sal de calcio de hidroxibenzoato sustituido con alquilo sobrebásificada de TBN menor de 250, cuyo grupo alquilo tiene 14-18 átomos de carbono, siendo la relación de % en peso de Ca de (ii) a (i) mayor que uno, siendo dicho uso para mejorar el rendimiento de dispersancia de asfaltenos de la composición.