

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 725**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2013** **E 13150649 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018** **EP 2634240**

54 Título: **Método de lubricación de un motor marino**

30 Prioridad:

01.03.2012 EP 12157804

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

25.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DODD, JAMES

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 673 725 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

Método de lubricación de un motor marino

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a la lubricación de motores marinos de pistones tubulares para un motor marino (diésel) de encendido por compresión, de cuatro tiempos y de velocidad media.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En general, los motores marinos de pistones tubulares usan Fueloil Pesado ("HFO") para su funcionamiento mar adentro. El Fueloil Pesado es la fracción más pesada del destilado del petróleo, y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta un 15% de asfaltenos, definidos como la fracción de destilado del 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 introducirse en el lubricante del motor en forma de contaminantes a través o bien del cilindro o bien de los inyectores y las bombas del combustible, y, a continuación, puede producirse una precipitación de asfaltenos, que se manifiesta como "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de dichos 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 a través del pistón. Si una grieta se disemina a través del pistón, pueden entrar gases de combustión calientes en el cárter, dando posiblemente como resultado una explosión de este último.

Es, por lo tanto, altamente deseable que los aceites de motores de pistones tubulares ("TPEO"s) eviten o inhiban la precipitación de asfaltenos. La técnica anterior describe formas de llevar a cabo esto, incluyendo el uso de detergentes de carboxilatos metálicos.

25 El documento US-B2-7.053.027 describe el uso de uno o más detergentes de carboxilatos metálicos sobrebaisificados en combinación con un aditivo antidesgaste en un TPEO libre de dispersantes.

30 El problema de la precipitación de asfaltenos es más acusado con niveles más altos de saturados de los aceites base, y el documento WO 2008/128656 describe una solución mediante el uso de un detergente de hidroxibenzoato metálico hidrocarbilo-sustituido sobrebaisificado que tiene un índice de basicidad inferior a 2 y un grado de carbonatación del 80% o superior, en un lubricante de motores marinos de pistones tubulares, para reducir la precipitación de asfaltenos en el lubricante. Se mencionan, aunque sin ejemplificarse, lubricantes que comprenden aceites base del Grupo III y del Grupo IV, y se ejemplifican lubricantes que comprenden un aceite base del Grupo II, presentando todos estos aceites base, niveles altos de saturados.

35 No obstante, la técnica no se preocupa de la influencia del diluyente presente en el detergente de carboxilato metálico. Aunque el documento US-A-2007/0027057 describe aditivos de alquilhidroxibenzoato realizados con un aceite diluyente del Grupo II (véase el párrafo 0174), el mismo trata sobre la provisión de un bajo contenido de azufre, no sobre su uso en un TPEO para controlar la dispersancia de asfaltenos.

40 SUMARIO DE LA INVENCION

45 Sorprendentemente, ahora se ha observado que, cuando el aceite diluyente en un detergente de hidroxibenzoato tiene un nivel de saturados superior o igual al 90%, y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%, un TPEO realizado a partir del mismo presenta un rendimiento mejorado en cuanto a dispersancia de asfaltenos, con independencia de la naturaleza del aceite lubricante en el TPEO. Una composición de este tipo también puede resultar útil en la lubricación del cárter de un motor marino de cruceta, es decir, como lubricante del sistema.

50 De este modo, un primer aspecto de la invención es un método de preparación de una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistones tubulares, para un motor marino de encendido por compresión, de cuatro tiempos y de velocidad media, que comprende mezclar (A) un aditivo lubricante, que comprende un detergente de hidroxibenzoato metálico hidrocarbilo-sustituido sobrebaisificado dispersado en diluyente que comprende un 60% en masa o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90% y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%, presentando el detergente un índice de basicidad en el intervalo de 1 a 8; con (B) un 50% en masa o más de un aceite de viscosidad lubricante; y en donde el índice de tratamiento de aditivo (A) contenido en la composición de aceite lubricante está en el intervalo del 1 al 20% en masa.

60 Un segundo aspecto de la invención es el uso de un aditivo lubricante según se define en el primer aspecto de la invención, en una composición de aceite lubricante marino de pistones tubulares, para un motor marino de encendido por compresión y de velocidad media, con el fin de mejorar, o proporcionar un tratamiento de asfaltenos similar durante el funcionamiento de dicho motor, alimentado por un fueloil pesado, y su lubricación con la

composición en la cual el diluyente del aditivo comprende un 60% en masa o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90 % y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03 %.

5 En esta memoria descriptiva, los siguientes vocablos y expresiones, siempre y cuando sean utilizados, presentan los significados asignados a continuación:

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

10 “comprender” o cualquier vocablo relacionado especifica la presencia de características, etapas, o enteros o componentes mencionados, pero no excluye la presencia o adición de otra u otras características, etapas, enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consta de” o “consta esencialmente de” o expresiones relacionadas se pueden incluir dentro de “comprende” o vocablos relacionados, en donde “consta esencialmente de” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la cual se aplica;

15 “cantidad principal” significa un 50% en masa o más de una composición;

“cantidad minoritaria” significa menos de un 50% en masa de una composición;

20 “TBN” significa índice de basicidad total según se mide por la ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva:

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

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

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

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

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

35 Además, se entenderá que los diversos componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo condiciones de formulación, almacenamiento o uso, y que la invención proporciona también el producto obtenible u obtenido como consecuencia de cualquiera de estas reacciones.

40 Además, se entiende que todos los límites superiores e inferiores de cantidades, intervalos y relaciones que se exponen en la presente se pueden combinar de manera independiente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

A continuación se describirán de forma más detallada las características de la invención en sus diversos aspectos, siempre y cuando sean aplicables.

45 ACEITE DE VISCOSIDAD LUBRICANTE

Los aceites lubricantes pueden variar, en cuanto a viscosidad, desde los aceites minerales de destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. En general, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm²/s, según se mide a 100° C.

50 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos, de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de la hulla o el esquisto también sirven como aceites de base útiles.

55 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halo-sustituidos, 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)); alquibencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

60

- 5 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etcétera, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Los mismos se ejemplifican con polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil y aril éteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metil-
- 10 poliisopropileno glicol éter con un peso molecular de 1.000 ó difenil éter de poli-etileno glicol con un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y poli-carboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres del ácido acético, ésteres de ácidos grasos C₃-C₈ y diéster de oxoácido C₁₃ de tetraetilenglicol.
- 15 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos y ácidos alquenoil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenoil malónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietileno glicol monoéter, propilenglicol). Los ejemplos específicos de dichos 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, el 2-etilhexil diéster de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.
- 20 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos elaborados a partir de ácidos monocarboxílicos C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de polioliol, tales como neopentil glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
- 25 Los aceites basados en silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y los aceites de silicatos comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-tert-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.
- 30 En lubricantes de la presente invención pueden usarse aceites sin refinar, refinados y regenerados. Los aceites sin refinar son aquellos obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente a partir de operaciones en retorta; aceite de petróleo obtenido directamente por destilación; o aceite de ésteres obtenido directamente a partir de una
- 35 esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de estas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación son conocidas para aquellos versados en la materia. Los aceites regenerados se obtienen mediante procesos similares a los correspondientes usados para proporcionar aceites refinados, pero comienzan con aceite que ya se ha usado en servicio. Dichos aceites
- 40 regenerados son conocidos también como aceites recuperados o reprocesados, y, normalmente, se someten a un procesado adicional usando técnicas para eliminar aditivos usados y productos de degradación del aceite.
- 45 La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Departamento de Servicios Industriales, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Apéndice 1, diciembre de 1998, clasifica los aceites base de la manera siguiente:
- 50 a) Los aceites base del Grupo I contienen un nivel de saturados inferior al 90 por ciento y/o un nivel de azufre superior al 0,03 por ciento, y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 80 e inferior a 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- 55 b) Los aceites base del Grupo II contienen un nivel de saturados superior o igual al 90 por ciento y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03 por ciento, y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 80 e inferior a 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- 60 c) Los aceites base del Grupo III contienen un nivel de saturados superior o igual al 90 por ciento y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03 por ciento, y tienen un índice de viscosidad superior o igual a 120 usando los métodos de prueba especificados en la Tabla E-1.
- d) Los aceites base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Los aceites base del Grupo V incluyen la totalidad del resto de aceites base no incluidos en el Grupo I, II, III

o IV.

A continuación se tabulan los métodos analíticos para el aceite base:

PROPIEDAD	MÉTODO DE PRUEBA
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

5

10 La presente invención abarca todos los anteriores aceites base que constituyen el aceite de viscosidad lubricante y también aceites base derivados de hidrocarburos sintetizados por el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, en primer lugar se genera gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o gas sintético ("syngas")), y, a continuación, el mismo se transforma a hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Típicamente, estos hidrocarburos requieren un procesamiento adicional para que resulten útiles como aceite de base. Por ejemplo, por métodos conocidos en la técnica, los mismos se pueden someter a hidroisomerización; se pueden someter a hidrocrqueo e hidroisomerización; se pueden someter a desparafinado; o se pueden someter a hidroisomerización y desparafinado. El gas sintético se puede elaborar, por ejemplo, a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos mediante reformado con vapor, cuando al aceite base se le puede hacer referencia como aceite de base de gas-a-líquido ("GTL"); o a partir de la gasificación de biomasa, cuando al aceite base se le puede hacer referencia como aceite de base de biomasa-a-líquido ("BTL" o "BMTL"); o a partir de la gasificación de carbón, cuando al aceite base se le puede hacer referencia como aceite de base de carbón-a-líquido ("CTL").

15

20 Preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante de esta invención contiene un 50% en masa o más de un aceite base del Grupo I o Grupo II o de una mezcla de los mismos. Puede contener un 60, tal como un 70, un 80 ó un 90, % en masa, o más de dicho aceite base o una mezcla del mismo. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente la totalidad de dicho aceite base o una mezcla del mismo.

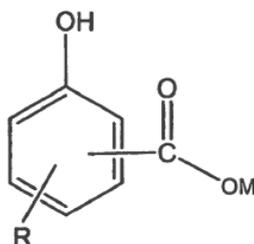
25

ADITIVO DE DETERGENTE METÁLICO SOBRESASIFICADO (A)

30 Un detergente metálico es un aditivo basado en los denominados "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a los que se hace referencia en ocasiones como surfactantes. Comprenden, en general, una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Los detergentes metálicos sobresasificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato), se pueden obtener incluyendo grandes cantidades de base metálica mediante la reacción de un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido, tal como dióxido de carbono.

35 En la presente invención, los detergentes metálicos sobresasificados (A) son hidroxibenzoatos metálicos hidrocarbilo-sustituídos sobresasificados, preferentemente detergentes de salicilato hidrocarbilo-sustituídos.

40 "Hidrocarbilo" significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula por medio de un átomo de carbono. Puede contener hetero-átomos, es decir, átomos que no sean carbono e hidrógeno, siempre que no modifiquen la naturaleza y las características esencialmente hidrocarbónicas del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar alquilo y alqueno. Típicamente, el hidroxibenzoato metálico hidrocarbilo-sustituído sobresasificado tiene la estructura que se muestra:



45 en donde R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y, más preferentemente, un grupo alquilo,

- 5 incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más de un grupo R fijado al anillo de benceno. M es un metal alcalino (por ejemplo, litio, sodio o potasio) o metal alcalinotérreo (por ejemplo, calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere el calcio o el magnesio; se prefiere en especial el calcio. El grupo COOM puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo. Cuando M es polivalente, el mismo se representa fraccionalmente en la fórmula anterior. El grupo hidrocarbilo tiene, preferentemente, de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64, átomos de carbono.
- 10 Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan, típicamente, por la carboxilación, por el proceso de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y, en ese caso, se obtendrán de manera general (normalmente en un diluyente) en mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y se pueden modificar químicamente y/o pueden contener sustituyentes adicionales. Los procesos para sulfurar un ácido hidroxibenzoico hidrocarbilo-sustituido son bien conocidos para aquellos versados en la materia, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.
- 15 En los ácidos hidroxibenzoicos hidrocarbilo-sustituídos, el grupo hidrocarbilo es preferentemente alquilo (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada), y los grupos alquilo contienen, ventajosamente, de 5 a 100, preferentemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24, átomos de carbono.
- 20 El término "sobrebásificado" se usa, en general, para describir detergentes metálicos en los cuales la relación del número de equivalentes de la fracción metálica con respecto al número de equivalentes de la fracción ácida es mayor que 1. El término "infrabásificado" se usa para describir detergentes metálicos en los cuales la relación de equivalentes de la fracción metálica con respecto a la fracción ácida es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.
- 25 Con "sal cálcica sobrebásificada de surfactantes" se pretende significar un detergente sobrebásificado en el cual los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. En la sal metálica insoluble en aceite puede haber presencia de pequeñas cantidades de otros cationes, pero, típicamente, al menos un 80, más típicamente al menos un 90, por ejemplo, al menos un 95, % molar, de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Cationes que no sean calcio se pueden derivar, por ejemplo, del uso, en la fabricación del detergente sobrebásificado, de una sal de surfactante en la cual el catión sea un metal diferente a calcio. Preferentemente, la sal metálica del surfactante es también calcio.
- 30 Típicamente, los detergentes metálicos sobrebásificados carbonatados comprenden nanopartículas amorfas. Adicionalmente, existe el conocimiento de materiales en nanopartículas que comprenden carbonato en las formas cristalinas de calcita y vaterita.
- 35 La basicidad de los detergentes se puede expresar como un índice de basicidad total (TBN). El índice de basicidad total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar la totalidad de la basicidad del material sobrebásificado. El TBN se puede medir usando la norma ASTM D2896 ó un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN inferior a 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN superior a 150, tal como entre 150 y 500). En esta invención, se usa el Índice de Basicidad. El Índice de Basicidad es la relación molar de base total con respecto al jabón total en el detergente sobrebásificado. El Índice de Basicidad del detergente (A) en la invención está, preferentemente, en el intervalo de 1 a 8, más preferentemente de 3 a 8, tal como de 3 a 7, tal como de 3 a 6. El Índice de Basicidad puede ser, por ejemplo, mayor de 3.
- 40 Los hidroxibenzoatos metálicos hidrocarbilo-sustituídos sobrebásificados se pueden preparar mediante cualquiera de las técnicas utilizadas en el sector. Un método general es el siguiente:
- 45
- 50 1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico hidrocarbilo-sustituido con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoato metálico hidrocarbilo-sustituido, ligeramente sobrebásificado, en una mezcla disolvente que consta de un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
 - 55 2. Carbonatación para producir carbonato metálico dispersado coloidalmente, seguida por un periodo de post-reacción;
 3. Eliminación de sólidos residuales que no están dispersados coloidalmente; y
 4. *Stripping* para eliminar disolventes del proceso.
- Los hidroxibenzoatos metálicos hidrocarbilo-sustituídos, sobrebásificados, se pueden realizar mediante un proceso de sobrebásificación o bien por lotes o bien continuo.
- 60 La base metálica (por ejemplo, hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferentemente cal (hidróxido de calcio), se puede cargar en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden ser diferentes,

igual que lo pueden ser las cargas de dióxido de carbono que suceden a las primeras. Cuando se añade una carga adicional de hidróxido de calcio, no es necesario que se haya completado el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa previa. A medida que avanza la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente de hidrocarburo volátil y aceite de hidrocarburo no volátil.

La carbonatación se puede efectuar en una o más etapas sobre un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores de alcohol. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Fases en las que las temperaturas se elevan, y, opcionalmente, a continuación se reducen, pueden preceder a etapas adicionales de carbonatación.

El disolvente de hidrocarburo volátil de la mezcla de reacción es, preferentemente, un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor de aproximadamente 150° C. Se ha observado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertas ventajas, por ejemplo, índices de filtración mejorados, y son ejemplos de disolventes adecuados el tolueno, el xileno y el etilbenceno.

El alcohol es preferentemente metanol, aunque pueden usarse otros alcoholes, tales como etanol. La elección correcta de la relación de alcohol con respecto a los disolventes de hidrocarburos, y el contenido de agua de la mezcla de reacción inicial, son importantes para obtener el producto deseado.

A la mezcla de reacción se le puede adicionar aceite; en tal caso, los aceites adecuados incluyen aceites de hidrocarburos, particularmente aquellos de origen mineral. Los aceites que tienen viscosidades de 15 a 30 mm²/s a 38° C son muy adecuados.

Después del tratamiento final con dióxido de carbono, la mezcla de reacción, típicamente, se calienta a una temperatura elevada, por ejemplo, por encima de 130° C, para eliminar materiales volátiles (agua y cualquier resto de alcohol y disolvente de hidrocarburo). Cuando la síntesis se ha completado, el producto sin procesar es turbio como consecuencia de la presencia de sedimentos suspendidos. El mismo se clarifica, por ejemplo, por filtración o centrifugación. Estas medidas se pueden usar antes, o en un punto intermedio, o después de la eliminación de los disolventes.

Los productos se usan como dispersión de diluyente (o de aceite). Si la mezcla de reacción contiene aceite no suficiente para mantener una solución oleosa después de la eliminación de los volátiles, debería añadirse aceite adicional. Esto puede producirse antes, o en un punto intermedio, o después de la eliminación de los disolventes.

En esta invención, el diluyente usado comprende un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90% y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%. El producto puede contener hasta un 70, un 80 ó un 90% en masa o más (por ejemplo la totalidad) de dicho aceite base. Un ejemplo de dicho aceite base es un aceite base del Grupo II. El aceite base puede ser un aceite base del Grupo II, III, IV o V.

El índice de tratamiento del aditivo (A) contenido en la composición de aceite lubricante está en el intervalo del 1 a 20, por ejemplo, el intervalo del 1 al 2,5, o del 2 al 20, más preferentemente del 5 al 18, % en masa.

CO-ADITIVOS

La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender otros aditivos, diferentes de (A) y de manera adicional a este último. Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes anti-desgaste, tales como dihidrocarbilo ditiofosfatos de cinc, antioxidantes y desemulsionantes.

Puede resultar deseable, aunque no esencial, preparar uno o más conjuntos envasados o concentrados de aditivos que comprendan los aditivos, con lo cual el aditivo (A) se puede adicionar simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante (B) para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) conjunto(s) envasado(s) de aditivos en el aceite de viscosidad lubricante se puede facilitar mediante disolventes y por mezclado acompañado con un calentamiento moderado, aunque esto no es esencial. Típicamente, el(los) conjunto(s) envasado(s) de aditivos se formulará(n) para contener el(los) aditivo(s) en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el(los) conjunto(s) envasado(s) de aditivos se combine(n) con una cantidad predeterminada de aceite de viscosidad lubricante (B). De este modo, el aditivo (A), de acuerdo con la presente invención, se puede mezclar con cantidades pequeñas de aceite de base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables, para formar conjuntos envasados de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, sobre la base del conjunto envasado de aditivos, de, por ejemplo, entre el 2,5 y el 90, preferentemente entre el 5 y el 75, con la mayor preferencia entre el 8 y el 60, % en masa, de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite de base.

Las formulaciones finales, como aceite para motores de pistones tubulares, pueden contener, típicamente, un 30, preferentemente de un 10 a un 28, más preferentemente de un 12 a un 24, % en masa, del(de los) conjunto(s) envasado(s) de aditivos, siendo el resto aceite de base. Preferentemente, el aceite para motores de pistones tubulares tiene un TBN composicional (usando la ASTM D2896) de 20 a 60, tal como de 25 a 55. Se puede mencionar un aceite para motores de pistones tubulares en el que su aceite de viscosidad lubricante comprenda un 50, o un 60, o un 70, o un 80, o un 90, % en masa, o más, de un aceite base que contenga un nivel de saturados superior o igual al 90 % y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03 %. Puede contener la totalidad o sustancialmente la totalidad de dicho aceite base.

EJEMPLOS

La presente invención se ilustra con los siguientes ejemplos, aunque no se limita en modo alguno a los mismos.

COMPONENTES

Se usaron los siguientes componentes y aceites:

Componente (A):

(A1) un conjunto de detergentes de salicilato de calcio altamente sobrebasificados que presentan, cada uno de ellos, un índice de basicidad de 6,0; donde los diluyentes fueron respectivamente SN 150 (Grupo I, como referencia), y los siguientes aceites base del Grupo II: Star 5 y Jurong 150.

(A2) un conjunto de detergentes de salicilato de calcio altamente sobrebasificados que presentan, cada uno de ellos, un índice de basicidad de 7,8; donde los diluyentes fueron los mismos que en (A1).

(A3) un conjunto de detergentes de salicilato de calcio altamente sobrebasificados que comprenden, cada uno de ellos, una mezcla de (A1) y (A4) (0,41:0,59) y que presentan un índice de basicidad de 5,8; en donde los diluyentes fueron los mismos que en (A1).

(A4) un conjunto de detergentes de salicilato de calcio medianamente sobrebasificados que presentan, cada uno de ellos, un índice de basicidad de 3,0; en donde los diluyentes fueron los mismos que en (A1).

(A1) a (A4) se elaboraron mediante intercambio de disolventes entre el disolvente presente en la producción (por ejemplo, xileno) y los diluyentes antes mencionados.

Componente (B):

un fueloil pesado, ISO-F-RMK 380

Aceites de viscosidad lubricante:

Aceite I: un aceite de base del Grupo I API, conocido como XOM 600

Aceite II: un aceite base del Grupo II API 600R de Chevron

LUBRICANTES

Selecciones de los componentes anteriores se mezclaron con una proporción principal de aceite de viscosidad lubricante para obtener una gama de lubricantes para motores marinos de pistones tubulares. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia con fines comparativos. Las composiciones de los lubricantes sometidos a prueba cuando cada una de ellas contenía HFO se muestran en las tablas posteriores bajo el encabezamiento "Resultados". Todos los lubricantes sometidos a prueba tenían un TBN de 30.

PRUEBAS

Dispersión de la luz

Los lubricantes de prueba se evaluaron en relación con la dispersancia de asfaltenos usando la dispersión de la luz de acuerdo con el Método de Reflectancia con Haz Enfocado ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfaltenos y, por tanto, la formación de "lodo negro".

El método de prueba FBRM se dio a conocer en el 7º Simposio Internacional sobre Ingeniería Marina, Tokio, del 24

al 28 de octubre de 2005, y se publicó en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en las Actas de la Conferencia. Se dieron a conocer detalles adicionales en el Congreso de CIMAC, Viena, del 21 al 24 de mayo de 2007, y los mismos 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 este último documento, se dio a conocer que, usando el método FBRM, es posible obtener resultados cuantitativos de la dispersancia de asfaltenos que predicen el rendimiento de sistemas lubricantes basados en aceites base que contienen un nivel de saturados superior o inferior al 90%, y un nivel de azufre superior o inferior al 0,03%. Las predicciones del rendimiento relativo obtenido con el FBRM se confirmaron mediante pruebas de motores en motores diésel marinos.

La sonda del FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja luz láser para llegar a la punta de la sonda. En la punta, un conjunto óptico enfoca la luz láser en un pequeño punto. El conjunto óptico se hace girar de manera que el haz enfocado explora un trayecto circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen pasando por la ventana, las mismas entran en intersección con el trayecto de exploración, proporcionando luz retrodispersada desde las partículas individuales.

El haz láser de exploración 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, se produce un aumento de la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado llegue al otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión incrementada. El periodo de tiempo de retrodispersión de una partícula se multiplica por la velocidad de exploración, 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 en forma de una distribución de longitudes de cuerda, una gráfica de números de longitudes de cuerda (partículas) medidos en función de las dimensiones de longitud de cuerda en micras. Como las mediciones se realizan en tiempo real, los estadísticos de una distribución se pueden calcular y se puede realizar un seguimiento de ellos. Típicamente, el FBRM mide decenas de miles de cuerdas por segundo, dando como resultado una distribución consistente de número-por-longitud de cuerda. El método proporciona una medición absoluta de la distribución de tamaños de partícula para las partículas de asfaltenos.

La Sonda de Reflectancia con Haz Enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento se usó en una configuración para proporcionar una resolución del tamaño de las partículas de 1 µm a 1 mm. Los datos del FBRM se pueden presentar de varias maneras. Estudios han sugerido que, como determinación cuantitativa de la dispersancia de asfaltenos, se pueden usar los recuentos medios por segundo. Este valor es una función tanto del tamaño como del nivel medios de aglomerado. En esta aplicación, se monitorizó un índice de recuento medio (sobre el intervalo completo de tamaños) usando un tiempo de medición de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones de los lubricantes de prueba se calentaron a 60° C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó 60° C, la sonda de FBRM se introdujo en la muestra y se realizaron mediciones durante 15 minutos. Una alícuota de fueloil pesado (10% peso/peso) se introdujo en la formulación del lubricante, con agitación, usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor de los recuentos medios por segundo cuando el índice de recuento había alcanzado un valor de equilibrio (típicamente durante la noche).

RESULTADOS

Dispersión de la luz

Los resultados de las pruebas de FBRM se resumen en las siguientes tablas (TABLAS 1 y 2).

Los detergentes eran de los tipos (A1), (A2) y (A3) en la Tabla 1, y de los tipos (A1), (A2), (A3) y (A4) en la Tabla 2. En la Tabla 1, el aceite de viscosidad lubricante fue el Aceite I, es decir, un aceite del Grupo I; en la Tabla 2, el aceite de viscosidad lubricante fue el Aceite II, es decir, un aceite del Grupo II.

Se resume a continuación el % en masa de Ca y de diluyente en los TPEO's finales que aparece por el uso de los cuatro tipos de detergente.

	% Ca	% Diluyente
(A1)	1,07	2,83
(A2)	1,07	3,43
(A3)	1,06	4,52
(A4)	1,07	4

Tabla 1

Ejemplo	Diluyente	Detergente		
		(A1)	(A2)	(A3)
1 ¹	SN 150	3.628,65	8.365,56	1.122,53
		1,00	1,00	1,00
1.1	Star 5	3.636,75	8.099,94	1.371,73
		1,00	0,97	1,22
1.2	Jurung 150	2.474,09	6.735,97	1.117,78
		0,68	0,81	1,00

5

Los resultados se proporcionan en recuentos de partículas (donde un valor menor indica un mejor rendimiento). Debajo de cada valor se encuentra un número normalizado, donde se toma 1,00 para los ejemplos de referencia (Ejemplos 1¹). Los ejemplos 1.1 y 1.2 son ejemplos de la invención.

10

Los resultados comparan el rendimiento de detergentes en diluyentes con un alto nivel de saturados (Ejemplos 1.1, 1.2) con respecto a detergentes en un diluyente con bajo nivel de saturados (Ejemplo 1¹), todos en un aceite base de aceite lubricante 600 N con alto nivel de saturados. Los ejemplos 1.1 y 1.2 se muestran presentando un rendimiento similar o mejorado.

15

Tabla 2

Ejemplo	Diluyente	Detergente			
		(A1)	(A2)	(A3)	(A4)
2 ¹	SN 150	7.278,37	7.404,61	2.733,31	4.030,76
		1,00	1,00	1,00	1,00
2.1	Star 5	4.991,48	7.370,07	2.267,94	1.264,75
		0,69	0,99	0,83	0,31
2.2	Jurung 150	3.076,14	7.691,11	1.533,98	1.711,76
		0,42	1,04	0,56	0,42

20 Los resultados se proporcionan como en la Tabla 1, pero en donde los Ejemplos 2¹ son los ejemplos de referencia, y los ejemplos 2.1 y 2.2 son ejemplos de la invención.

Los resultados comparan el rendimiento de detergentes en diluyentes con un alto nivel de saturados (Ejemplos 2.1, 2.2) con respecto a detergentes en un diluyente con bajo nivel de saturados (Ejemplo 2¹), todos en un aceite base de aceite lubricante 600 N con alto nivel de saturados. Los ejemplos 2.1 y 2.2 se muestran presentando un rendimiento similar o mejorado.

25

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método de preparación de una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistones tubulares, para un motor marino de encendido por compresión, de cuatro tiempos y de velocidad media, que comprende mezclar (A) un aditivo lubricante, que comprende un detergente de hidroxibenzoato metálico hidrocarbilo-sustituido sobrebásificado dispersado en diluyente que comprende un 60% en masa o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90% y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%, presentando el detergente un índice de basicidad en el intervalo de 1 a 8; con (B) un 50% en masa o más de un aceite de viscosidad lubricante; y en donde el índice de tratamiento de aditivo (A) contenido en la composición de aceite lubricante está en el intervalo del 1 al 20% en masa.
- 10 2. Método de la reivindicación 1, en el que el metal es calcio.
- 15 3. Método de la reivindicación 1 ó la reivindicación 2, en el que el hidroxibenzoato hidrocarbilo-sustituido es un salicilato.
- 20 4. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo hidrocarbilo tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64, átomos de carbono.
- 25 5. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el diluyente consta del aceite base.
- 30 6. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el aceite base es un aceite base del Grupo II, III, IV o V.
- 35 7. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el detergente tiene un Índice de Basicidad en el intervalo de 3 a 8.
- 40 8. Método de la reivindicación 7, en el que el detergente tiene un Índice de Basicidad en el intervalo de 3 a 7.
- 45 9. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el detergente tiene un Índice de Basicidad en el intervalo de 1 a 7.
- 50 10. Método de la reivindicación 9, en el que el detergente tiene un Índice de Basicidad en el intervalo de 1 a 6, tal como de 3 a 6.
- 55 11. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición tiene un TBN de 20 a 60, tal como de 25 a 55.
12. Método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el aceite de viscosidad lubricante (B) comprende un 50, o un 60, % en masa, o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90% y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%.
13. Método de la reivindicación 12, en el que el aceite base es un aceite base del Grupo II, III, IV o V.
14. Uso de un aditivo según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en una composición de aceite lubricante marino de pistones tubulares, para un motor marino de encendido por compresión y de velocidad media, con el fin de mejorar, o proporcionar un tratamiento de asfaltenos similar durante el funcionamiento de dicho motor, alimentado por un fueloil pesado, y su lubricación con la composición en la cual el diluyente del aditivo comprende un 60% en masa o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90 % y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03 %.
15. Uso de la reivindicación 14, en el que la composición de aceite lubricante comprende una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante que comprende un 50 % en masa o más de un aceite base que contiene un nivel de saturados superior o igual al 90 % y un nivel de azufre inferior o igual al 0,03%.
16. Uso de la reivindicación 15, en el que el aceite base es un aceite base del Grupo II, III, IV o V.