

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 336**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.02.2013** **E 13154902 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.09.2016** **EP 2644687**

54 Título: **Lubrificación de motor marino**

30 Prioridad:

29.03.2012 EP 12162222

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

16.05.2017

73 Titular/es:

INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)

P.O. Box 1

Milton Hill, Abingdon, Oxfordshire OX13 6BB, GB

72 Inventor/es:

**DODD, JAMES y
RENOUF, LOUISE**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 612 336 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

Lubrificación de motor marino

CAMPO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un compuesto de lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión (diesel) de cuatro tiempos de velocidad media y la lubricación de dicho motor.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los motores marinos de pistón tubular generalmente usan un aceite combustible pesado ("HPO") para navegar en alta mar. El combustible de aceite pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta un 15% de asfaltenos, definidos como la fracción del 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 bien a través del cilindro o las bombas y los inyectores de combustible, entonces puede producirse la precipitación del asfalto, manifestada como "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos en la superficie de un pistón puede actuar como una capa aislante que puede dar lugar a la formación de grietas que pueden a continuación propagarse a través del pistón. Si una grieta se desplaza a través del pistón, los gases de combustión calientes pueden entrar en el cárter, dando lugar a una explosión del cárter.

Es por tanto altamente deseable que los aceites de motor de pistón tubular ("TPEOs") impidan o inhiban la precipitación del asfalto. La técnica anterior describe los modos de hacer esto.

El documento WO 2010/115594 ("594") y WO 2010/115595 ("595") describen el uso en los compuestos de aceite lubricante de motores marinos con pistón tubular que contienen el 50% de masa o más de una base del Grupo II, de cantidades menores respectivas de un detergente de salicilato cálcico y de anhídrido de ácido carboxílico de polialkenilo sustituido. Los datos en "594" y "595" muestran que la combinación da lugar a una dispersancia del asfalto mejorada.

Sin embargo, los "594" y "595" no están relacionados con la economía del tratamiento de los TPEOs para impedir la formación de "pintura negra" cuando se usa un aceite de base del Grupo I. Se genera un coste considerable por la cantidad de jabón detergente usado, es decir, el detergente que no es el material básico. Se ha encontrado ahora que, usando unas relativamente pequeñas adiciones del anterior anhídrido, es posible conseguir unas buenas propiedades de la dispersancia del asfalto, y por lo tanto unos niveles más económicos de jabón.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la invención es un compuesto de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular de TBN en el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, medido por la ASTM D2896, para mejorar el tratamiento del asfalto en su uso, en la operación del motor cuando es alimentado por un aceite combustible pesado, cuyo compuesto comprende un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal que contiene un 55% de masa o más de una base del Grupo I, y en unas cantidades menores respectivas:

- (A) un sistema detergente de salicilato cálcico de alquilo que proporciona 40 a 90, tal como 50 a 85 o 60 a 80, mmol de salicilato cálcico de alquilo por kg del compuesto, determinado por volumetría; y
- (B) de 1 a 7, tal como 1,5 a 5, de masa en % de ingrediente activo, basado en la masa del compuesto, de un anhídrido de ácido carboxílico de polialkenilo sustituido, en donde el al menos un grupo polialkenilo se obtiene de un polialqueno que tiene un peso molecular medio de desde 200 a 3.000.

Por "sistema" se entiende un detergente de salicilato cálcico de alquilo simple o una mezcla de dos o más de tales detergentes.

Un segundo aspecto de la invención es un método de operar un motor marino de ignición por compresión de velocidad media con pistón tubular comprende:

- (i) alimentar el motor con un aceite combustible pesado; y
- (ii) lubricar el cárter del motor con un compuesto de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

Un tercer aspecto de la invención es un método de dispersión de asfaltenos en un compuesto de aceite lubricante marino de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media y la operación del motor, cuyo método comprende:

- (i) proporcionar un compuesto de acuerdo con el primer aspecto de la invención;
- (ii) proporcionar el compuesto en la cámara de combustión;
- (iii) proporcionar el aceite combustible pesado en la cámara de combustión; y
- (iv) realizar la combustión del aceite combustible pesado en la cámara de combustión.

Un cuarto aspecto de la invención es el uso del detergente (A) en combinación con el componente (B) definido en y en las cantidades fijadas de acuerdo con el primer aspecto de la invención en un compuesto de aceite lubricante marino de pistón tubular de TBN en el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, cuyo compuesto comprende un aceite de una viscosidad lubricante en una cantidad principal y que contiene el 55% de masa o más de una base del Grupo I, para mejorar el tratamiento del asfalteno durante la operación del motor, alimentado por un aceite combustible pesado, y su lubricación por el compuesto.

En esta especificación, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando son usadas, tiene los significados descritos a continuación:

“ingredientes activos” o “(a.i.)” se refiere al material aditivo que no es diluyente o disolvente;
 “que comprende” o cualquier palabra afín especifica la presencia de características, pasos, o entidades completas o componentes mencionados, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, pasos, o entidades completas o componentes o grupos de ellos; las expresiones “consta de” o “consta esencialmente de” o afines pueden estar comprendidas dentro de “comprende” o afines, en donde “consta esencialmente de” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características del compuesto al que se aplica;
 “cantidad principal” significa el 50% de masa o más de un compuesto;
 “cantidad mínima” significa menos del 50% de masa de un compuesto;
 “TBN” significa el número base total medido por la ASTM D2896.

Además en esta especificación, si y cuando se use:

“contenido de calcio” es el medido por la ASTM 4951;
 “contenido de fósforo” es el medido por la ASTM D5185;
 “contenido de cenizas sulfatadas” es el medido por la ASTM D874;
 “contenido de azufre” es el medido por la ASTM D2622;
 “KV100 significa la viscosidad cinemática a 100°C medida por la ASTM D445.

También, como se entenderá que los varios componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar en condiciones de composición, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de tal reacción.

Además, se entiende que cualesquiera límites de cantidad, intervalo y relación superior e inferior aquí expuestos puede ser combinada independientemente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

A continuación se describen con más detalle las características de la invención.

ACEITE DE VISCOSIDAD LUBRIFICANTE

Los aceites lubricantes pueden clasificarse en cuanto a viscosidad desde aceites minerales de destilado ligeros a aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite se clasifica desde 2 a 40 mm²/s, medido a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca); los aceites de petróleo líquidos e hidrorrefinados, aceites minerales tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mezclados. Los aceites de viscosidad lubricante obtenidos de carbono o pizarra sirven también como aceites de base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen los aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos de halógenos 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)); alquilbenzenos (por ejemplo, dodecilbenzenos, tetradecilbenzenos, dinonilbenzenos, (di(2-etilhexil)benzenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilado y sulfuros de difenilo alquilado y derivados, análogos y homólogos de ellos.

Los polímeros de óxido de alqueno y los interpolímeros y derivados de ellos en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc, constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Éstos están ejemplificados por los polímeros de polioxialqueno preparados por la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y de arilo de los polímeros de polioxialqueno (por ejemplo, éter de glicol de metil-poliiso-propileno que tiene un peso molecular de 1.000, o éter difenil de glicol de polietileno que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y los ésteres mono- y policarboxílico de ellos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈ y diéster ácido oxo C₁₃ de glicol de tetraetileno mezclados.

Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos succínicos de alquilo y ácidos succínicos de alquénilo, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos malónicos de alquénilo) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol de butilo, alcohol de hexilo, alcohol de dodecilo, alcohol de 2-etilhexilo, glicol de etileno, monoéter de glicol de dietileno, glicol de propileno). 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 diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado por la reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de glicol de tetraetileno y dos moles de ácido de 2-etilhexanoico.

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

Los aceites basados en sílice tales como el polialquilo-, poliarilo- polialquoxi- o poliarilooxisilicona y aceites de silicato comprenden otras clases útiles de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen el silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metilo-2 -etilhexilo), silicato de tetra-(p-ter-butilo-fenilo), hexa-(4-metilo-2-etilhexilo)disiloxano, poli(metil)siloxano y poli(metilfenilo)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricrestilo, fosfato de trioctilo, éster dietilo de ácido decilfosfórico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los aceites no refinados, refinados y refinados de nuevo pueden ser usados en lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin un posterior tratamiento de purificación. Por ejemplo, un aceite de esquistos obtenido directamente de operaciones de destilación; el aceite de petróleo obtenido directamente de destilación; o un aceite de éster obtenido directamente de esterificación y usado sin un tratamiento posterior, son aceites no refinados. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto en que el aceite es posteriormente tratado en uno o más pasos de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como la destilación, extracción del disolvente, extracción del ácido o la base, filtración y percolación, son conocidos por los expertos en la técnica. Los aceites refinados de nuevo se obtienen mediante unos procesos similares a los usados para proporcionar aceites refinados pero empiezan con aceite que ya ha sido usado en servicio. Tales aceites refinados de nuevo son conocidos también como aceites recuperados o procesados de nuevo son a menudo sometidos a un procesamiento adicional usando técnicas para eliminar aditivos gastados y productos de la descomposición del aceite.

La publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", del Departamento de Servicio de la Industria, Decimocuarta edición, Diciembre de 1996, Adenda 1, Diciembre de 1998, clasifica por categorías las bases del Grupo I como sigue:

Las bases del Grupo I contienen menos del 90 por ciento de saturados y/o más del 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menos de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

Los métodos analíticos para las bases están tabulados a continuación:

PROPIEDAD	MÉTODO DE ENSAYO
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2670
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 1320

Como se ha manifestado, la viscosidad lubricante en esta invención contiene el 50% de masa o más de las bases definidas o de una mezcla de ellas. Preferiblemente contiene 60, tal como 70, 80, o 90 % de masa o más de las bases definidas o una mezcla de ellas. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todas las bases definidas o una mezcla de ellas.

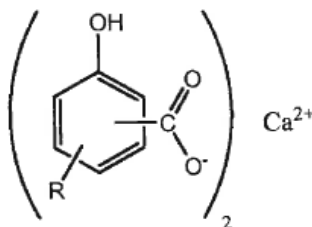
SISTEMA DE DETERGENTE DE SALICILATO CÁLCICO DE ALQUILO (A)

Un detergente metálico es un aditivo basado en los denominados "jabones" metálicos, que son sales de metal de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominados surfactantes. Generalmente comprenden una cabeza polar con una cola hidrofóbica larga. Los detergentes metálicos sobrebásificados, los cuales comprenden detergentes metálicos neutralizados como la capa exterior de una micela (por ejemplo, carbonato) de base metálica, puede ser

proporcionada incluyendo grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o un hidróxido, con un gas ácido tal como el dióxido de carbono.

En la presente invención, (A) es un sistema de salicilato cálcico de alquilo sustituido.

Un detergente de tal sistema típicamente tiene la estructura que se muestra:



en donde R es un grupo alquilo lineal. Puede haber más de un grupo R unido al anillo de benceno. El grupo COO^- puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; la posición orto es la preferida. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

Los ácidos salicílicos son típicamente preparados por la carboxilación, por el proceso Kolbe-Schmitt, de fenóxidos, y en ese caso, será generalmente obtenido (normalmente en un diluyente) en mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos salicílicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden ser modificados químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para la sulfuración de un ácido salicílico de alquilo son bien conocidos por los expertos en la técnica, y están descritos, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

Los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24, átomos de carbono.

El término “sobrebasificado” es generalmente usado para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes de las partes metálicas con el número de equivalentes de las partes del ácido es mayor de uno. El término “basado bajo” se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación equivalente de partes de metal con partes de ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

Por una “sal de calcio sobrebasificada de surfactantes” se entiende un detergente sobrebasificado en el que los cationes metálicos de la sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pequeñas cantidades de otros cationes pueden estar presentes en la sal metálica insoluble en aceite, aunque típicamente al menos 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95% de moles, de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite, son iones de calcio. Los cationes distintos del calcio pueden ser obtenidos, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrebasificado de una sal surfactante en la que el catión es un metal distinto del calcio. Preferiblemente, la sal metálica del surfactante también es calcio.

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

La basicidad de los detergentes puede ser expresada como un número base total (TBN). Un número base total es la cantidad de ácido necesario para neutralizar toda la basicidad del material sobrebasificado. El TBN puede ser medido usando la norma ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN de menos de 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN mayor de 150, tal como 150-500).

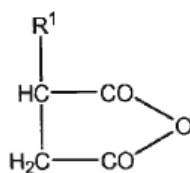
Como se ha manifestado, 40-90, tal como 50-85 o 60-80, mmol de salicilato cálcico de alquilo por kg del compuesto, es proporcionado, siendo los valores determinados por volumetría. Preferiblemente, los valores están en el intervalo de 50-80, más preferiblemente de 50-70, mmol/kg.

ANHÍDRIDO DE ÁCIDO CARBOXÍLICO DE POLIALKENILO SUSTITUIDO (B)

Como se ha manifestado el anhídrido constituye al menos de 1 a 7, tal como de 1,5 a 5% de masa del compuesto del aceite lubricante. Preferiblemente constituye de 2 a 5, por ejemplo de 3 a 5% de masa.

El anhídrido puede ser mono o policarboxílico, preferiblemente dicarboxílico. El grupo polialkenilo preferiblemente tiene de 8 a 400, tal como de 8 a 100, átomos de carbono.

La fórmula general de los anhídridos como ejemplo puede ser representada como:



en donde R^1 representa un grupo polialkenilo ramificado o lineal C_8 a C_{100} .

- 5 La parte del polialkenilo puede tener un peso molecular medio de 200 a 3.000, preferiblemente de 350 a 950.

Los hidrocarburos o polímeros apropiados empleados en la formación de los anhídridos de la presente invención para generar las partes de polialkenilo incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de peso molecular inferior. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfaolefina C_3 a C_{28} que tiene la fórmula $H_2C=CHR^1$, en donde R^1 es un radical alquilo de cadena recta o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en donde el polímero contiene insaturación carbono-carbono, preferiblemente un alto grado de insaturación de etenilideno terminal. Preferiblemente, tales polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfaolefina de la anterior fórmula, en donde R^1 es un alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, y más preferiblemente es un alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, y más preferiblemente aún de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, los monómeros y comonómeros de alfaolefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, y mezclas de ellos (por ejemplo mezclas de propileno y buteno-1, y similares). Ejemplos de tales polímeros son los homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de propileno-buteno y similares, en donde el polímero contiene al menos alguna insaturación de terminales y/o interna. Los polímeros preferidos son los copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad menor, por ejemplo de 0,5 a 5 % de moles de un comonómero de diolefina conjugado C_4 a C_{18} . No obstante, se prefiere que los polímeros comprendan solamente homopolímeros de alfaolefina, interpolímeros de comonómeros de alfaolefina e interpolímeros de etileno y comonómeros de alfaolefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados está preferiblemente en el intervalo del 0 al 80%, y más preferiblemente del 0 al 60%. Cuando el propileno y/o el buteno-1 son empleados como comonómero o comonómeros con etileno, el contenido de etileno de tales copolímeros está más preferiblemente entre el 15 y el 50%, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno mayores o menores.

Estos polímeros pueden ser preparados polymerizando un monómero de alfaolefina, o mezclas de monómeros de alfaolefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfaolefina C_3 a C_{28} , en la presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de metal de transición de ciclopentadienilo) y un compuesto de alumoxano. Usando este proceso, un polímero en el que el 95% o más de las cadenas poliméricas poseen una insaturación de terminal de tipo etenilideno puede ser proporcionado. El porcentaje de cadenas poliméricas que muestran una insaturación de terminal de tipo etenilideno puede ser determinado por un análisis espectroscópico FTIR, volumetría, o C^{13} NMR. Los interpolímeros de este último tipo pueden estar caracterizados por la fórmula $POLY-C(R^1)=CH_2$, en donde R^1 es alquilo C_1 a C_{26} , preferiblemente alquilo C_1 a C_{18} , más preferiblemente alquilo C_1 a C_8 , y lo más preferido alquilo C_1 a C_2 , (por ejemplo, metilo o etilo) y en donde $POLY$ representa la cadena polimérica. La longitud de la cadena del grupo alquilo R^1 variarán dependiendo del o de los comonómeros seleccionados para uso en la polimerización. Una pequeña cantidad de las cadenas poliméricas puede contener etenilo terminal, es decir, vinilo, insaturación, es decir $POLY-CH=CH_2$, y una parte de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, por ejemplo $POLY-CH=CH(R^1)$, en donde R^1 está definido anteriormente. Estos interpolímeros insaturados terminalmente pueden ser preparados por la química del metaloceno conocida y pueden también ser preparados como se describe en las Patentes de EEUU N^{os} 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

Otra clase útil de polímeros es la de los polímeros preparados por la polimerización catiónica de isobuteno, estireno, y similares. Los polímeros comunes de esta clase incluyen los poliisobutenos obtenidos por la polimerización de una corriente de refinería de C_4 que tiene un contenido de buteno de aproximadamente del 35 al 75 % de masa y un contenido de isobuteno de aproximadamente del 30 a aproximadamente el 60 % de masa, en la presencia de un catalizador ácido Lewis, tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Una fuente preferida de monómeros para hacer poli-n-butenos son las corrientes de alimentación tales como la Raffinate II. Estas materias primas están descritas en la técnica tal como en la Patente de EEUU N^o 4.952.739. El poliisobutileno es una cadena principal más preferida de la presente invención debido a que es fácilmente disponible por la polimerización catiónica de las corrientes de buteno (por ejemplo, usando los catalizadores $AlCl_3$ o BF_3). Tales poliisobutenos generalmente contienen una insaturación residual en cantidades de aproximadamente un enlace doble etilénico por cadena polimérica, situado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza el poliisobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente Raffinate I para preparar polímeros de isobutileno reactivo con

olefinas de vinilideno terminales. Preferiblemente, estos polímeros, denominados poliisobutileno altamente reactivo (HR-PIB), tienen un contenido de vinilideno en terminal de al menos el 65%, por ejemplo, el 70%, más preferiblemente al menos el 80%, y lo más preferido, al menos el 85%. La preparación de tales polímeros está descrita, por ejemplo, en la Patente de EEUU N° 4.152.499. El HR-PIB es conocido y el HR-PIB es comercialmente disponible con los nombres comerciales de Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que pueden ser empleados están generalmente basados en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3.000. Los métodos para hacer poliisobutileno son conocidos. El poliisobutileno puede ser funcionalizado por halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción térmica "ene", o por un injerto de radicales libres usando un catalizador (por ejemplo, un peróxido), como se describe más adelante.

Para producir (B) el hidrocarburo o cadena principal del polímero puede ser funcionalizado, con partes que producen anhídrido carboxílico selectivamente en sitios de insaturación carbono-carbono en las cadenas poliméricas o hidrocarbonadas, o aleatoriamente a lo largo de las cadenas usando cualquiera de los tres procesos antes mencionados o combinaciones de ellos, en cualquier secuencia.

Los procesos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con anhídridos carboxílicos insaturados y la preparación de derivados de tales compuestos se describen en las Patentes de EEUU N°s 3.087.936; 3.172.892; 3.215.707; 3.231.587; 3.272.746; 3.275.554; 3.381.022; 3.442.808; 3.565.804; 3.912.764; 4.110.349; 4.234.435; 5.777.025; 5.891.953; así como las EP 0 382 450 B1; CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo puede ser funcionalizado, con partes de anhídrido de ácido carboxílico haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo en unas condiciones que dan lugar a la adición de partes funcionales o agentes, es decir, ácido, anhídrido, sobre el polímero o cadenas hidrocarbonadas principalmente en sitios de insaturación carbono-carbono (también denominada insaturación etilénica u olefínica) usando el proceso de funcionalización halogénica asistida (por ejemplo, cloración) o la reacción térmica "ene".

La funcionalización selectiva puede ser realizada halogenando, por ejemplo clorando o bromando el polímero insaturado de α -olefina hasta aproximadamente del 1 al 8% de masa, preferiblemente del 3 al 7% de masa de cloro o bromo, basado en el peso del polímero o hidrocarburo, pasando el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250°C, preferiblemente 110 a 160°C, por ejemplo de 120 a 140°C, durante aproximadamente de 0,5 a 10, preferiblemente de 1 a 7 horas. El polímero o hidrocarburo halogenado (en adelante cadena principal) es a continuación hecho reaccionar con un reactivo monoinsaturado suficiente capaz de añadir el número requerido de partes funcionales a la cadena principal, por ejemplo, un reactivo carboxílico monoinsaturado, de 100° a 250°C, usualmente aproximadamente de 180° a 235°C, durante aproximadamente de 0,5 a 10, por ejemplo, de 3 a 8 horas, de modo que el producto obtenido contenga el número deseado de moles del reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. Alternativamente, la cadena principal y el reactivo carboxílico monoinsaturado son mezclados y calentados mientras se añade cloro al material caliente.

Mientras que la cloración normalmente ayuda a incrementar la reactividad de los polímeros de olefina de partida con un reactivo funcionalizador monoinsaturado, no es necesario con algunos de los polímeros o hidrocarburos contemplados para uso en la presente invención, particularmente los polímeros o hidrocarburos preferidos que poseen un alto contenido de uniones terminales y de reactividad. Por lo tanto, preferiblemente la cadena principal y el reactivo de funcionalidad monoinsaturado, (el reactivo carboxílico), son hechos estar en contacto a una temperatura elevada para hacer que se produzca una reacción térmica inicial "ene". Las reacciones ene son conocidas.

La cadena principal de hidrocarburos o polímeros puede ser funcionalizada mediante una unión aleatoria de partes funcionales a lo largo de las cadenas poliméricas por una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en solución o en forma sólida, puede ser injertado con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se ha descrito antes, en la presencia de un iniciador de radical libre. Cuando se ha realizado en solución, el injerto se produce a una temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 100 a 260°C, preferiblemente de 120 a 240°C. Preferiblemente, el injerto de radical libre iniciado sería realizado en una solución de aceite lubricante mineral que contiene, por ejemplo de 1 a 50% de masa, preferiblemente de 5 a 30% de masa de polímero basado en la solución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radical libre que pueden ser usados son peróxidos, hidroperóxidos, y azo compuestos, preferiblemente los que tienen un punto de ebullición mayor de aproximadamente 100°C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de la temperatura de injerto para proporcionar radicales libres. Representantes de estos iniciadores de radical libre son azobutironitrilo, 2,5-dimetilhex-3-ene-2, peróxido de 5-bis-terciario-butilo y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando es usado, típicamente se usa en una cantidad de entre 0,005% y 1% en peso basado en el peso de la solución de la mezcla de reacción. Típicamente, el material reactivo carboxílico monoinsaturado y el iniciador de radical libre se usan en un intervalo de relación de peso desde aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 6:1. El injerto preferiblemente se realiza en una atmósfera inerte, tal como en inertización con nitrógeno. El polímero injertado resultante está caracterizado por tener partes de ácido carboxílico (o un derivado) unidas aleatoriamente a lo largo de las cadenas poliméricas; entendiéndose, por supuesto, que algunas

de las cadenas poliméricas permanecen no injertadas. El injerto de radical libre antes descrito puede ser usado para los otros polímeros e hidrocarburos de la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que son usados para funcionalizar la cadena principal comprenden un material de ácido mono- y dicarboxílico, es decir, un ácido o un material derivado del ácido, que incluye (i) ácido dicarboxílico monoinsaturado C_4 a C_{10} , en donde (a) los grupos carboxilo son vicinilo (es decir, situado en átomos de carbono contiguos) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de dichos átomos de carbono contiguos son parte de dicha monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tal como anhídridos o mono- o diésteres de (i) derivados del alcohol C_1 a C_5 ; (iii) ácido monocarboxílico monoinsaturado C_3 a C_{10} , en donde la unión doble carbono-carbono está conjugada con el grupo carboxi, es decir, de la estructura $-C=C-CO-$; y (iv) derivados de (iii) tal como mono- o diésteres de (iii) derivados del alcohol C_1 a C_5 . También pueden ser usadas mezclas de materiales carboxílicos (i)-(iv) monoinsaturados. Tras la reacción con la cadena principal la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se convierte en saturada. De este modo, por ejemplo, el anhídrido maleico se convierte en ácido succínico de cadena principal sustituida, y el ácido acrílico se convierte en ácido propiónico de cadena principal sustituida. Ejemplos de tales reactivos carboxílicos monoinsaturados son el ácido fumárico, el ácido itacónico, el ácido maleico, el anhídrido maleico, el ácido cloromaleico, el anhídrido cloromaleico, el ácido acrílico, el ácido metacrílico, el ácido crotonico, el ácido cinnámico, y ésteres de ácido de alquilo inferior (por ejemplo, alquilo C_1 a C_4) de los anteriores, por ejemplo, maleato de metilo, fumarato de etilo, y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, se usará típicamente en una cantidad que va de desde aproximadamente una cantidad equimolar hasta aproximadamente el 100% de masa en exceso, preferiblemente del 5 al 50% de masa en exceso, basado en los moles de polímero o hidrocarburo. El reactivo carboxílico monoinsaturado en exceso sin reaccionar puede ser eliminado del producto dispersante final mediante, por ejemplo, pelado, usualmente en vacío, si es necesario.

La proporción de tratamiento de aditivos (A) y (B) contenidos en el compuesto de aceite lubricante puede, por ejemplo, estar en el intervalo de 1 a 2,5, preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 5 a 18% de masa.

COADITIVOS

El compuesto de aceite lubricante de la invención puede comprender más aditivos, diferentes de y adicionales a (A) y (B). Tales aditivos adicionales pueden, por ejemplo, incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc, antioxidantes y demulsificantes. En algunos casos, no es necesario proporcionar un dispersante sin cenizas.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más conjuntos de aditivos o concentrados que comprenden los aditivos, por lo que los aditivos (A) y (B) pueden ser añadidos simultáneamente al aceite de base para formar el compuesto de aceite lubricante. La disolución del o de los conjuntos de aditivos en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezcla acompañada con un calentamiento suave, pero esto no es esencial. El o los conjuntos de aditivos serán típicamente formulados para contener el o los aditivos en las cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o realizar la función prevista en la composición final cuando el o los conjuntos de aditivos es/son combinados con una cantidad predeterminada del lubricante de base. De este modo, los aditivos (A) y (B), de acuerdo con la presente invención, pueden ser mezclados con pequeñas cantidades de aceite de base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar conjuntos de aditivos que contengan ingredientes activos en una cantidad, basada en el conjunto de aditivos, de, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 8 a 60% de masa en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite de base.

Las formulaciones finales, puesto que un aceite de motor de pistón tubular puede típicamente contener 30, preferiblemente de 10 a 28, más preferiblemente de 12 a 24% de masa del o de los conjuntos de aditivos, el resto es un aceite de base. El aceite de motor de pistón tubular tiene un TBN de composición (usando la ASTM D2896) de 20 a 60, tal como de 30 a 55. Por ejemplo puede ser de 40 a 55 o de 35 a 50. Cuando el TBN es alto, por ejemplo 45-55, la concentración de (A) puede ser más alta. Cuando el TBN es más bajo, por ejemplo de 30 a por debajo de 45, la concentración de (A) puede ser más baja.

La presente invención está ilustrada pero de ningún modo limitada a los siguientes ejemplos.

COMPONENTES

Se usaron los siguientes componentes:

Componente (A1): un detergente de salicilato de alquilo cálcico que comprende una mezcla de un primer detergente de salicilato de alquilo cálcico (índice de basicidad 3) y un segundo detergente de salicilato de alquilo cálcico (índice de basicidad 7,8) en una relación de 0,85:1.

Componente (A2): un detergente de salicilato de alquilo cálcico que comprende una mezcla de los anteriores detergentes primero y segundo, pero en una relación de 0,62:1.

Componente (A3): un detergente de salicilato de alquilo cálcico que comprende una mezcla de los anteriores detergentes primero y segundo, pero en una relación de 0,28:1.

Componente (B): un anhídrido succínico de poliisobuteno ("PIBSA") obtenido de un poliisobuteno que tiene un peso molecular medio de 950.

Aceite de base 1: aceite de base del Grupo I API con el disolvente extraído

HPO: un aceite combustible pesado (ISO-F-RMK 380)

LUBRIFICANTES

Las selecciones de los anteriores componentes fueron mezcladas para dar un intervalo de lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia con fines de comparación. Los compuestos de los lubricantes ensayados cuando cada uno contenía HFO se muestran en las tablas que siguen bajo el encabezamiento de "Resultados".

ENSAYOS

Dispersión de la luz

Los lubricantes del ensayo fueron evaluados en cuanto a la dispersancia del asfalto usando dispersión de luz de acuerdo con el Método de Reflectancia del Haz Enfocado ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfalto y por tanto la formación de "lodo negro".

El método de ensayo FBRM fue descrito en el 7º Simposio Internacional sobre Ingeniería Marina, Tokio, 24-28 de Octubre de 2005, y fue publicado en "Las ventajas de los detergentes de salicilatos en aplicaciones TPEO con una variedad de bases", en las Actas de la Conferencia. Detalles adicionales fueron descritos en el Congreso de CIMAC, Viena, 21-24 de Mayo de 2007 y publicados en "Enfrentándose al reto de los nuevos fluidos de base para la lubricación de motores marinos de velocidad media- Un enfoque sobre los aditivos" en las Actas del Congreso. En el último documento se ha descrito que usando el método FBRM es posible obtener unos resultados cuantitativos sobre la dispersancia del asfalto que predice el rendimiento de los sistemas lubricantes basados en bases que contienen más de o menos el 90% de saturados, y más de o menos el 0,03% de azufre. Las predicciones sobre rendimiento relativo obtenidas de FBRM fueron confirmadas por ensayos de motores en motores diesel marinos.

El cabezal medidor del FBRM contiene unos cables de fibra óptica a través de los cuales se desplaza la luz de láser para alcanzar la punta de la probeta. En la punta un conjunto de lentes enfoca la luz de láser hacia un pequeño punto. El conjunto de lentes es rotado de modo que el haz enfocado explore un camino circular entre la ventana del cabezal medidor y la muestra. Cuando las partículas fluyen pasada la ventana interseccionan el camino de exploración dando una luz retrodispersada desde las partículas individuales.

El haz del láser de exploración se desplaza mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas son efectivamente estacionarias. Cuando el haz enfocado alcanza un borde de la partícula aumenta la cantidad de luz retrodispersada; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado alcance el otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión aumentada. El período de tiempo de retrodispersión desde 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 cualesquiera dos puntos en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de las longitudes de las cuerdas, un gráfico de números de longitudes de las cuerdas (partículas) medidas como una función de las dimensiones de las longitudes de las cuerdas en micras. Cuando las medidas son realizadas en tiempo real, las estadísticas de una distribución pueden ser calculadas y seguidas. El FBRM típicamente mide decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que da como resultado una distribución coherente de números por longitud de cuerdas. El método da una medida absoluta de la distribución de los tamaños de las partículas de las partículas de asfalto.

El cabezal medidor reflectante del haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrado por Mettler Toledo, Leicester, UK. El instrumento fue usado en una configuración para dar una resolución del tamaño de las partículas de 1 µm a 1mm. Los datos procedentes del FBRM pueden ser presentados de varias formas. Unos estudios han sugerido que la media de recuentos por segundo puede ser usada como una determinación cuantitativa de la dispersancia del asfalto. Este valor es una función del tamaño medio y del nivel del aglomerante. En esta aplicación la tasa de recuentos media (en todo el intervalo de tamaños) fue monitorizada usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

Las formulaciones del lubricante del ensayo fueron calentadas hasta 60°C y agitadas a 440 rpm; cuando la temperatura alcanzó 60°C el cabezal medidor fue insertado en la muestra y se hicieron medidas durante 15 minutos. Una parte alícuota del aceite combustible pesado (10%w/w) fue introducida en la composición del lubricante en

agitación usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Un valor de los recuentos por segundo medios fue tomado cuando la tasa de recuento había alcanzado un valor de equilibrio (típicamente durante la noche).

RESULTADOS

Dispersión de la luz

Los resultados de los ensayos FBRM están resumidos en la TABLA 1 posterior, en donde un recuento de partículas inferior indica un mejor rendimiento.

Ejemplos de referencia designados "Ref". Ejemplos marcados con un asterisco son solamente como referencia o comparación.

TABLA 1

Ex	PIBSA (masa % A1)	Detergente (nivel de jabón)		
		A1 (80 mmol)	A2 (70 mmol)	A3 (60 mmol)
Ref	0	4.528,93*	6.0603*	6.232,42*
1	0,72	2.239,37*	1.995,4*	3.693,09*
2	2,16	47,97	52,53	104,64
3	3,6	40,28	47,56	31,83
4	7,2	32,67	36,48	29,91

Los resultados muestran que, cuando PIBSA está ausente (como en los ejemplos de referencia) el rendimiento es mejor que cuando el nivel de jabón es más alto. Cuando PIBSA está presente (como en los ejemplos 1-4) el rendimiento puede, en niveles de jabón inferiores, ser tan bueno o mejor que el rendimiento en niveles de jabón más altos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un compuesto de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular de TBN en el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, medido por la ASTM D2896, para mejorar el tratamiento del asfalto en su uso, en operación del motor cuando es alimentado por un aceite combustible pesado, cuyo compuesto comprende un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene el 55% de masa o más de una base del Grupo I, y en respectivas cantidades menores:
- 10 (A) un sistema detergente de salicilato cálcico de alquilo que proporciona 40 a 90, tal como 50 a 85 o 60 a 80, mmol de salicilato cálcico de alquilo por kg del compuesto, determinado por volumetría; y
(B) de 1 a 7, tal como de 1,5 a 5% de masa de ingrediente activo, basado en la masa del compuesto, de un anhídrido de ácido carboxílico de polialqueno sustituido, en donde el o al menos un grupo polialqueno se obtiene de un polialqueno que tiene un peso molecular medio de 200 a 3.000.
- 15 2. El compuesto reivindicado en la reivindicación 1, en donde el aceite de viscosidad lubricante contiene más del 60% de masa, tal como todo, de una base del Grupo I.
- 20 3. El compuesto reivindicado en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el sustituto del polialqueno en (B) tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64, átomos de carbono.
- 25 4. El compuesto reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el sustituto del polialqueno en (B) tiene un peso molecular medio de 350 a 1.000, tal como de 500 a 1.000.
- 25 5. El compuesto reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el derivado del anhídrido del ácido carboxílico de polietileno sustituido, (B), es un anhídrido succínico.
- 30 6. El compuesto reivindicado en la reivindicación 5, en donde (B) es un ácido o anhídrido succínico de poliisobuteno.
- 30 7. El compuesto reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde (A) es alquilo sustituido C₉ a C₃₀.
- 35 8. El compuesto reivindicado por cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 con un contenido de aceite combustible pesado.
- 35 9. Un método de operación de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media de pistón tubular, que comprende:
 - 40 (i) alimentar el motor con un aceite combustible pesado; y
 - (ii) lubricar el cárter del motor con un compuesto reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
- 45 10. Un método de dispersión de asfaltos en un compuesto de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media y la operación del motor, cuyo método comprende:
 - 45 (i) proporcionar un compuesto reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
 - (ii) proporcionar el compuesto en la cámara de combustión;
 - (iii) proporcionar el aceite combustible pesado en la cámara de combustión; y
 - 50 (iv) hacer que se produzca la combustión en la cámara de combustión.
- 50 11. El uso del detergente (A) en combinación con el componente (B) definido en y en las cantidades establecidas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un compuesto de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular de TBN en el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, medido por la ASTM D2896, para un motor marino de ignición por compresión, cuyo compuesto comprende un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad principal y contiene el 55% de masa o más de una base del Grupo I, para mejorar el tratamiento del asfalto durante la
- 55 operación del motor, alimentado por un aceite combustible pesado, y su lubricación por el compuesto.