

(11) Número de Publicação: **PT 1914295 E**

(51) Classificação Internacional:

C10M 163/00 (2013.01) **C10N 10/02** (2013.01)
C10N 10/04 (2013.01) **C10N 30/04** (2013.01)
C10N 40/25 (2013.01) **C10N 40/26** (2013.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2006.10.11**

(30) Prioridade(s):

(43) Data de publicação do pedido: **2008.04.23**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.12.04**
045/2014

(73) Titular(es):

TOTAL MARKETING SERVICES
24, COURS MICHELET 92800 PUTEAUX **FR**

(72) Inventor(es):

VALÉRIE DOYEN **FR**
JEAN-MARIE BOURMAUD **FR**
DENIS LANCON **FR**
FLORENCE BREDON **FR**

(74) Mandatário:

ALBERTO HERMÍNIO MANIQUE CANELAS
RUA VÍCTOR CORDON, 14 1249-103 LISBOA **PT**

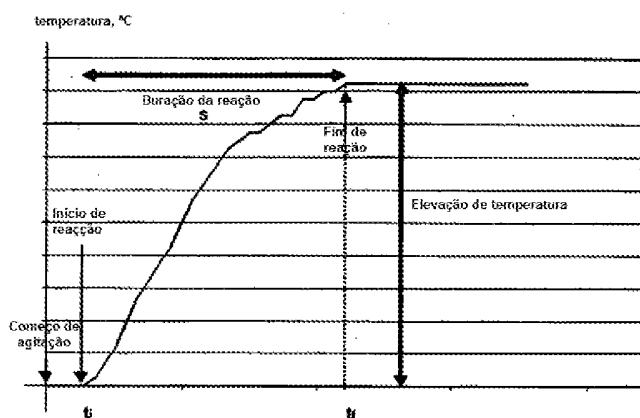
(54) Epígrafe: **LUBRIFICANTE MARÍTIMO PARA ÓLEO COMBUSTÍVEL COM ALTO OU BAIXO TEOR DE ENXOFRE**

(57) Resumo:

A PRESENTE INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM LUBRIFICANTE DE CILINDROS PARA UM MOTOR MARÍTIMO A DOIS TEMPOS, QUE UTILIZA TANTO ÓLEO COMBUSTÍVEL DE ALTO TEOR DE ENXOFRE COMO ÓLEO COMBUSTÍVEL BAIXO TEOR DE ENXOFRE. A INVENÇÃO DIZ RESPEITO A UM LUBRIFICANTE DE CILINDROS COM UM IB DETERMINADO DE ACORDO COM O PADRÃO ASTM D-2896 SUPERIOR OU IGUAL A 40 MG DE POTASSA POR GRAMA DE LUBRIFICANTE, E CONTENDO UM ÓLEO DE BASE LUBRIFICANTE PARA MOTOR MARÍTIMO E PELO MENOS UM DETERGENTE COM EXCESSO DE BASES CONTENDO METAIS ALCALINOS OU ALCALINO-TERROSOS, CARACTERIZADO POR TAMBÉM CONTER UMA QUANTIDADE DE 0,01% A 10% EM PESO E PREFERIVELMENTE 0,1% A 2% EM PESO EM RELAÇÃO AO PESO TOTAL DO LUBRIFICANTE, DE UM OU MAIS COMPOSTOS (A) ESCOLHIDOS ENTRE OS MONOÁLCOOIS PRIMÁRIOS, SECUNDÁRIOS OU TERCIÁRIOS, TENDO UMA CADEIA ALQUILO SATURADA OU INSATURADA, LINEAR OU RAMIFICADA, CONTENDO PELO MENOS 12 ÁTOMOS DE CARBONO. O LUBRIFICANTE TEM UM EFEITO DE NEUTRALIZAÇÃO SUFICIENTE SOBRE O ÁCIDO SULFÚRICO GERADO DURANTE A COMBUSTÃO DOS ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE ALTO TEOR DE ENXOFRE, ENQUANTO LIMITA A FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS QUANDO SE UTILIZAM ÓLEOS COMBUSTÍVEIS TENDO BAIXO TEOR DE ENXOFRE.

RESUMO

**"LUBRIFICANTE MARÍTIMO PARA ÓLEO COMBUSTÍVEL COM ALTO OU
BAIXO TEOR DE ENXOFRE"**

Figura 1

A presente invenção diz respeito a um lubrificante de cilindros para um motor marítimo a dois tempos, que utiliza tanto óleo combustível de alto teor de enxofre como óleo combustível baixo teor de enxofre. A invenção diz respeito a um lubrificante de cilindros com um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante, e contendo um óleo de base lubrificante para motor marítimo e pelo menos um detergente com excesso de bases contendo metais alcalinos ou alcalino-terrosos, caracterizado por também conter uma quantidade de 0,01% a 10% em peso e preferivelmente 0,1% a 2% em peso em relação ao peso total do lubrificante, de um ou mais compostos (A) escolhidos entre os monoálcoois primários, secundários ou terciários,

tendo uma cadeia alquilo saturada ou insaturada, linear ou ramificada, contendo pelo menos 12 átomos de carbono. O lubrificante tem um efeito de neutralização suficiente sobre o ácido sulfúrico gerado durante a combustão dos óleos combustíveis de alto teor de enxofre, enquanto limita a formação de depósitos quando se utilizam óleos combustíveis tendo baixo teor de enxofre.

DESCRIÇÃO

**"LUBRIFICANTE MARÍTIMO PARA ÓLEO COMBUSTÍVEL COM ALTO OU
BAIXO TEOR DE ENXOFRE"**

Campo

A presente invenção diz respeito a um lubrificante de cilindros para um motor marítimo de dois tempos, o qual pode ser utilizado ao mesmo tempo com óleos combustíveis de alto teor de enxofre e óleos combustíveis baixo teor de enxofre. Ela diz respeito mais particularmente a um lubrificante com poder neutralizador suficiente diante do ácido sulfúrico formado durante a combustão de óleos combustíveis com alto teor de enxofre, enquanto que limita a formação de depósitos durante o uso de óleos combustíveis de baixo teor de enxofre.

Fundamento tecnológico da invenção

Os óleos marítimos utilizados em motores com cruzeta de baixa velocidade a dois tempos são de dois tipos. Os óleos do cilindro, por um lado, assegurando a lubrificação do conjunto de pistões cilíndricos, e os óleos do sistema, por outro lado, assegurando a lubrificação de todas as partes móveis fora do conjunto de pistões do cilindro. Dentro do conjunto de pistões do cilindro, os

resíduos da combustão contendo gases ácidos encontram-se em contato com o óleo lubrificante.

Os gases ácidos são formados a partir da combustão dos óleos combustíveis; eles se encontram em óxidos de enxofre específicos (SO_2 , SO_3), os quais são então hidrolizados durante o contato com o conteúdo de umidade presente no gás de combustão e/ou no óleo. Essa hidrólise produz ácido sulfuroso (HSO_3) ou sulfúrico (H_2SO_4).

A fim de preservar a superfície das camisas e evitar o desgaste corrosivo excessivo, esses ácidos devem ser neutralizados, o que é geralmente efetuado através da reação com os locais básicos incluídos no lubrificante.

A capacidade neutralizante de um óleo é medida por seu índice de basicidade (IB), o qual caracteriza sua basicidade. Este é medido de acordo com o padrão ASTM D-2896 e é expresso em equivalentes em peso de potassa por grama de óleo ou mg KOH/g. O IB é um critério padrão que torna possível ajustar a basicidade dos óleos do cilindro ao teor de enxofre dos óleos combustíveis utilizados a fim de poder neutralizar todo o enxofre contido no combustível e ser capaz de converter em ácido sulfúrico por meio de combustão e hidrólise.

Assim, quanto maior o teor de enxofre de um óleo combustível, maior deve ser o IB de um óleo marítimo. Esse

é o motivo pelo qual IBs que variam de 5 a 100 mg KOH/g devem ser encontrados no mercado de óleos marítimos.

As preocupações ambientais levaram, em certas áreas e em particular nas áreas costeiras, a exigências de limitação do nível de enxofre nos óleos combustíveis empregados nos navios.

Assim, a regulamentação MARPOL Anexo 6 (Normas para a Prevenção de poluição do ar por navios) do IMO (International Maritime Organization – Organização Marítima Internacional) entrou em vigor em maio de 2005. Ela permite um teor máximo de enxofre de 4,5% m/m dos óleos combustíveis pesados bem como a criação de áreas de controle da emissão de óxidos de enxofre, chamadas de SECAS (SOX Emission Control Areas - Áreas de Controle de Emissão de Óxidos de Enxofre). Os navios que ingressam nessas áreas devem usar óleos combustíveis com um teor máximo de enxofre de 1,5% m/m ou qualquer outro tratamento alternativo visando a limitar as emissões de SOX a fim de cumprir os valores especificados. A notação % m/m denota a percentagem de massa de um composto em relação ao peso total do óleo combustível ou composição do lubrificante no qual ele é incluído.

Navios navegando por rotas transcontinentais irão utilizar então vários tipos de óleo combustível pesado dependendo das restrições ambientais locais, permitindo que eles otimizem seus custos operacionais.

Assim, a maioria dos navios cargueiros atualmente sob construção prevê a utilização de vários tanques para óleo combustível de alto mar com um teor alto de enxofre por um lado e para óleo combustível de terra seca com um teor de enxofre inferior ou igual a 1,5% m/m por outro lado.

A alternância entre essas duas categorias de combustível poderá exigir a adaptação das condições operacionais do motor, em particular o aproveitamento de lubrificantes de cilindro específicos.

Atualmente, na presença de óleo combustível com um alto teor de enxofre (3,5% m/m e mais), são utilizados lubrificantes marítimos com um IB na ordem de 70.

Na presença de um óleo combustível com baixo teor de enxofre (1,5% m/m e menos), são utilizados lubrificantes marítimos com um IB 40.

Nesses dois casos, uma capacidade neutralizante suficiente é obtida à medida que a concentração necessária nos locais básicos proporcionada pelos detergentes com excesso de bases do lubrificante marítimo é alcançada, mas é necessário mudar o lubrificante a cada mudança do tipo de óleo combustível.

Além disso, cada um desses lubrificantes tem limites de uso resultante das seguintes observações: o uso do lubrificante de cilindro de IB 70 na presença de um óleo combustível com baixo teor de enxofre (1,5% m/m e menos) e em um nível de lubrificação fixo, cria um excesso significativo de locais básicos (alto IB) e um risco de desestabilização das micelas do detergente com basicidade excessiva não utilizado, o qual contém sais metálicos insolúveis. Essa estabilização resulta na formação de depósitos de sais metálicos insolúveis (por exemplo, carbonato de cálcio), principalmente sobre a cobertura do pistão, e pode acabar levando a um risco de desgaste excessivo como o polimento da jaqueta.

Portanto, a otimização da lubrificação do cilindro de um motor a dois tempo de baixa velocidade requer então a seleção do lubrificante com o IB adaptado ao óleo combustível e às condições operacionais do motor. Essa otimização reduz a flexibilidade da operação do motor e exige um grau significativo de conhecimento técnico por parte da equipe ao definir as condições sob as quais a troca de um tipo de lubrificante para o outro deve ser realizada.

A fim de simplificar as operações, seria portanto desejável ter um único lubrificante de cilindro para motores marítimos a dois tempo que possa ser utilizado tanto com óleos combustíveis de alto teor de enxofre quanto com baixo teor de enxofre.

O documento US3178368 descrece um processo de fabricação de fenatos de metais alcalino-terrosos sulfurados e com basicidade excessiva. Estes fenatos são utilizados nas composições lubrificantes como aditivos tendo propriedades de neutralização de ácidos.

O documento EP1630223 descreve a utilização dum composto de estrutura polifenol substituída por grupos hidrocarbilo, composto este que é utilizado como aditivo antidesgaste numa composição para motor marítimo a diesel.

O documento EP0008193 descreve uma composição lubrificante para motores marítimos compreendendo um óleo de base lubrificante, uma amina hidrocarbilo e dispersantes para os sais de aminas de hidrocarbilo que possam ser formados no decorrer da utilização.

Sumário da Invenção.

A finalidade da presente invenção é oferece um óleo lubrificante que possa assegurar a boa lubrificação do cilindro de um motor marítimo e que também possa lidar bem com as restrições dos óleos combustíveis com alto teor de enxofre e as restrições dos óleos combustíveis com baixo teor de enxofre.

Para esse fim, a presente invenção propõe um lubrificante de cilindros com um IB determinado de acordo

com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante; compreendendo um óleo de base de lubrificante para motores marítimos e pelo menos um detergente com basicidade excessiva baseado em metais alcalinos ou metais alcalino-terrosos; caracterizado por também conter uma quantidade de 0,01% a 10%, preferivelmente 0,1% a 2% em peso em relação ao peso total do lubrificante, de um ou mais (A) compostos escolhidos entre monoalcoois primários, secundários ou terciários, cuja cadeia alquila é saturada ou compreende pelo menos duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica, em que a referida cadeia é linear ou ramificada e consiste em pelo menos 12 átomos de carbono.

Surpreendentemente, o requerente constatou que a introdução de certos tipos de compostos tensioativos em uma formulação convencional para um lubrificante de cilindros com determinado IB leva a um aumento significativo na eficácia de tal lubrificante convencional em relação à neutralização do ácido sulfúrico formado durante a combustão de qualquer tipo de óleos combustíveis cujo teor de enxofre é inferior a 4,5% em um motor marítimo a dois tempos. A melhora no desempenho diz respeito particularmente à taxa de neutralização ou cinética do ácido sulfúrico formado que é apreciavelmente reduzida.

Esse diferencial de desempenho, entre um lubrificante de referência convencional e o mesmo lubrificante com agente tensioativo agregado, é caracterizado por um

índice de eficácia de neutralização medido através do teste de entalpia descrito nos exemplos abaixo.

Além disso, o requerente constatou que a introdução desses compostos tensioativos não possui efeito, ou somente um efeito negligenciável sobre o valor inicial do IB do tal lubrificante medido pelo padrão ASTM-D2896.

De facto, o requerente notou que o IB não pareceu ser o único critério determinante para a adaptabilidade do lubrificante ao teor de enxofre do óleo combustível usado. Embora dê uma indicação do potencial neutralizante, o IB não é necessariamente representativo da disponibilidade e acessibilidade dos locais básicos que constituem o IB em relação às moléculas de ácido a serem neutralizadas.

Assim, sem querer estar ligado por qualquer teoria, é possível prever que esses compostos tensioativos em si não oferecem uma basicidade adicional ao lubrificante no qual são colocados na solução. Por outro lado, seu equilíbrio hidrófilo/lipofílico (HLB) durante sua introdução em um lubrificante com determinado IB resulta em um aumento da acessibilidade dos locais básicos contidos nos detergentes de basicidade excessiva do lubrificante e, portanto, um aumento da eficácia da reação que neutraliza o ácido sulfúrico formado durante a combustão do óleo combustível.

Isso torna possível formular um lubrificante de

cilindros para um motor marítimo a dois tempos adequado tanto para óleos combustíveis com alto teor de enxofre quanto baixo teor de enxofre.

Preferivelmente, a presente invenção propõe um lubrificante de cilindros com um IB determinado incluído na gama de 40 a 70 mg de potassa por grama de lubrificante, de preferência de 50 a 60, ou ainda preferivelmente igual a 55 mg de potassa por grama de lubrificante, tal como descrito nas reivindicações.

De acordo com uma forma de realização, os compostos A são escolhidos entre mono álcoois pesados que possuem uma cadeia principal linear com 12 a 24 átomos de carbono, essa cadeia linear sendo opcionalmente substituída por um ou mais grupos alquilo com 1 a 23 átomos de carbono.

Preferivelmente, os compostos A são escolhidos entre álcool mirístico, palmítico, cetílico, esteárico, eicosanóico e beénico. Preferivelmente também o composto A é iso-tridecanol.

De acordo com uma forma de realização o lubrificante de cilindros inclui um ou mais aditivos funcionais escolhidos a partir do dispersante, aditivos antidesgaste, antiespuma, antioxidante e/ou antiferrugem.

De acordo com uma forma de realização, o lubri-

ficante de cilindros compreende pelo menos um detergente com excesso de bases escolhido a partir do grupo constituído por carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, nafte-natos, fenatos e os detergentes mistos com excesso de bases, combinando pelo menos dois desses tipos de detergentes, em particular, o lubrificante de cilindros inclui pelo menos 10% ou mais de compostos de detergente com excesso de bases.

De acordo com uma forma de realização, os detergentes com excesso de bases são compostos baseados em metais escolhidos entre o grupo constituído por cálcio, magnésio, sódio ou bário, preferencialmente cálcio ou magnésio.

De acordo com uma forma de realização, os detergentes com excesso de bases são compostos baseados em metais escolhidos entre o grupo constituído por cálcio, magnésio, sódio ou bário, preferencialmente cálcio ou magnésio.

De acordo com uma forma de realização, os detergentes têm excesso de bases devido a sais metálicos insolúveis escolhidos entre o grupo dos carbonatos, hidróxidos, oxalatos, acetatos, glutamatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos. Preferivelmente, os detergentes com excesso de bases são de carbonatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos ou também pelo menos um dos detergentes tem excesso de bases devido ao carbonato de cálcio.

De acordo com uma outra forma de realização, o lubrificante de cilindros inclui pelo menos 0,1% de um aditivo dispersante escolhido entre a família de succinimidas de PIB.

De acordo com um outro objeto, a invenção diz respeito ao uso de um lubrificante conforme descrito acima como lubrificante único de cilindros que pode ser utilizado com qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5%, cujo teor de enxofre seja preferivelmente entre 0,5 e 4% m/m.

Preferivelmente, o lubrificante único de cilindros pode ser usado tanto com óleos combustíveis com teor de enxofre inferior a 1,5% m/m quanto com óleos combustíveis com teor de enxofre acima de 3% m/m.

De acordo com um outro objeto, a invenção diz respeito ao uso de um lubrificante conforme descrito acima para prevenir a corrosão e/ou reduzir a formação de depósitos de sais metálicos insolúveis em motores marítimos a dois tempos durante a combustão de qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5% m/m.

De acordo com um outro objeto, a invenção diz respeito ao uso de um ou mais compostos escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários cuja cadeia alquilo ou alquíleno seja saturada ou insaturada,

linear ou ramificada, compreendendo pelo menos 12 átomos de carbono, como agentes tensioativos em um lubrificante de cilindros com um IB medido pelo padrão ASTM D-2896 acima ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante, a fim de aprimorar a eficácia de tal lubrificante de cilindros em relação à taxa de neutralização do ácido sulfúrico formado durante a combustão de qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5% m/m em um motor marítimo a dois tempos.

Numa forma de realização preferida da utilização descrita anteriormente, o agente tensioativo encontra-se presente em uma quantidade de 0,01% a 10% em peso, preferencialmente de 0,1% a 2% em peso em relação ao peso total do lubrificante.

De acordo com um outro objeto, a invenção diz respeito a um processo de produção de um lubrificante conforme descrito acima ao qual é adicionado o composto A como um componente separado do lubrificante de cilindros com um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 acima ou igual a 40 miligramas de potassa por grama de lubrificante e opcionalmente compreendendo um ou mais aditivos funcionais.

De acordo com uma forma de realização, o lubrificante é preparado por diluição de um concentrado de aditivos para um lubrificante marítimo no qual o composto A é incorporado.

De acordo com um outro objeto, a invenção diz respeito a um concentrado de aditivos para um lubrificante de cilindros com um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 acima ou igual a 40 miligramas de potassa por grama de lubrificante, compreendendo o referido concentrado:

- 0,5% a 15% em peso em relação ao peso total do concentrado aditivo, de um ou mais compostos (A) escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários cuja cadeia alquilo ou alquíleno é saturada ou que compreende no máximo duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica, sendo a referida cadeia linear ou ramificada e compreende pelo menos 12 átomos de carbono,
- dispersantes, detergentes, aditivos funcionais e óleo de base de prediluição em proporções que permitam obter, depois de diluição num óleo de base, lubrificantes de cilindros tendo um IB superior ou igual a 40 de acordo com ASTM D-2896.

Preferivelmente no concentrado de aditivos de acordo com a invenção, os monoálcoois pesados possuem uma cadeia alquilo principal com 12 a 24 átomos de carbono, sendo essa cadeia linear eventualmente substituída por um ou mais grupos alquilo com 1 a 23 átomos de carbono.

Descrição detalhada das formas de realização da invenção.Os monoálcoois pesados como agentes tensioativos:

Os agentes tensioativos são moléculas apresentando, por um lado, uma cadeia com caráter lipofílico (ou hidrófobo) e, por outro, um grupo com caráter hidrófilo (ou cabeça polar).

Os monoálcoois pesados usados na invenção são agentes tensioativos não iônicos cuja cabeça polar hidrófila é representada por um grupo de hidroxilas OH e cuja parte lipofílica é representada por uma cadeia contendo carbono que inclui átomos de carbono o suficiente para conferir um caráter lipofílico suficiente à molécula.

Na invenção, os monoálcoois pesados são utilizados sozinhos ou em uma mistura e são escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários cuja cadeia alquilo ou alquíleno é saturada ou insaturada, linear ou ramificada e compreende pelo menos 12 átomos de carbono.

Além disso, a cadeia alquilo preferivelmente compreende no máximo 60 átomos de carbono.

Preferencialmente, a cadeia alquilo compreende de 12 a 50 átomos de carbono. É saturada ou em geral compreende no máximo duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica.

De acordo com uma forma de realização preferida, os monoálcoois pesados possuem uma cadeia principal alquilo linear com 12 a 24 átomos de carbono, sendo tal cadeia linear opcionalmente substituída por um ou mais grupos alquilo com 1 a 23 átomos de carbono.

Os monoálcoois utilizados na invenção provêm geralmente dos ácidos gordos correspondentes de acordo com os métodos de conversão conhecidos. Preferivelmente, por motivos de custos e disponibilidade, são utilizados ácidos gordos de origem vegetal.

Assim, entre os monoálcoois lineares preferidos pode-se mencionar por exemplo os álcoois mirísticos, palmíticos, cetílicos, esteáricos, eicosanóicos ou beénicos originados dos ácidos gordos correspondentes.

Entre os monoálcoois ramificados preferidos pode-se mencionar por exemplo o iso-tridecanol.

Em uma forma de realização preferida da invenção, serão utilizados monoálcoois com uma cadeia alquilo linear compreendendo um número par de átomos de carbono entre 12 e 24 átomos de carbono.

Devido às suas fracas propriedades tensioativas ou a seu forte caráter lipofílico, esses compostos são estabilizados na solução na matriz do óleo e têm a

tendência a alterar o equilíbrio químico dentro dos detergentes com excesso de bases. Assim, os locais básicos fornecidos pelos detergentes com excesso de bases são mais acessíveis, o que torna mais eficaz a reação de neutralização do ácido sulfúrico por esses locais básicos fornecidos pelos detergentes com excesso de bases.

Além disso, nota-se que esses compostos em si não oferecem uma basicidade adicional ao lubrificante no qual eles são colocados na solução.

O presente pedido descreve que as quantidades de agentes tensioativos utilizadas variam de 0,1% a 2% em peso em relação ao peso total do lubrificante.

É possível utilizar um composto ou uma mistura de vários compostos escolhidos entre os monoálcoois definidos acima.

Visto que a viscosidade ou o nível de gelificação do lubrificante final pode variar de acordo com a natureza do monoálcool ou dos monoálcoois pesados escolhidos, será utilizada uma quantidade compreendida dentro da gama de 0,1% a 2% em peso de um ou mais monoálcoois em relação ao peso total do lubrificante. É possível, assim, conservar no lubrificante marítimo final de acordo com a invenção, um grau de viscosidade em conformidade com as especificações de utilização.

IB dos lubrificantes de acordo com a presente invenção.

O IB dos lubrificantes de acordo com a presente invenção é fornecido pelos detergentes com excesso de bases baseados em metais alcalinos ou alcalino-ferrosos. O valor do IB medido de acordo com o ASTM D-2896 pode variar de 5 a 100 mg de KOH/g nos lubrificantes marítimos.

Um lubrificante com um valor de IB fixo é escolhido conforme as condições de uso desses lubrificantes e em particular de acordo com o teor de enxofre do óleo combustível utilizado e em combinação com os lubrificantes de cilindros.

Os lubrificantes de acordo com a presente invenção são adaptados para o uso como lubrificante de cilindros, qualquer que seja o teor de enxofre do óleo combustível utilizado como combustível no motor.

Portanto, os lubrificantes de cilindros para motores marítimos a dois tempos de acordo com a invenção têm um IB acima ou igual a 40, preferencialmente entre 40 e 70, ou também entre 50 e 60, ou também igual a 55.

De acordo com uma forma de realização preferida da invenção, a formulação do lubrificante tem um nível de IB, medido de acordo com o padrão ASTM D-2896, que é intermediário entre os níveis exigidos para os teores limitados de enxofre dos óleos combustíveis comumente

utilizados, isto é, um IB entre 50 e 60, preferencialmente igual a 55. Este último é associado a uma formulação incluindo agentes tensioativos do tipo monoálcool pesado, permitindo uma acessibilidade aumentada dos locais básicos fornecidos pelos detergentes com excesso de bases a fim de neutralizar o ácido de uma maneira tão eficaz quanto as formulações convencionais com um IB mais elevado.

Por exemplo, uma formulação de lubrificante de acordo com a invenção com um IB de 55 terá no mínimo a mesma eficácia ao neutralizar o ácido sulfúrico que uma formulação convencional com um IB de 70.

Os óleos convencionais com um IB de 55, reformulados portanto de acordo com a invenção, tornam possível prevenir corretamente os problemas de corrosão durante o uso de óleos combustíveis com alto teor de enxofre (da ordem de 3% m/m).

Um óleo de acordo com a presente invenção também permite a redução da formação de depósitos de sais metálicos insolúveis propiciando um excesso de bases (por exemplo, CaCO₃) durante o uso de óleos combustíveis com um baixo teor de enxofre (1,5% m/m e menos), essa redução é diretamente vinculada à redução do IB possibilitada na presente configuração da formulação.

Além disso, os lubrificantes de acordo com a presente invenção retêm uma capacidade de poder deterutivo

suficiente quando são formulados para uso tanto com óleos combustíveis com baixo teor de enxofre quanto com alto teor de enxofre, visto que seu IB (e portanto a quantidade de detergentes presentes) pode ser fixado em um nível intermediário entre aqueles exigidos para as duas categorias de óleos combustíveis.

Detergentes com excesso de bases.

Os detergentes com excesso de bases utilizados nas composições dos lubrificantes de acordo com a presente invenção são bem conhecidos por uma pessoa especializada na técnica.

Os detergentes comumente usados na formulação das composições dos lubrificantes são tipicamente compostos aniônicos compreendendo uma longa cadeia lipofílica contendo hidrocarbonos e uma cabeça hidrófila. O catião associado é tipicamente um catião metálico de um metal alcalino ou alcalino-terroso.

Os detergentes são preferencialmente escolhidos entre os sais de metais alcalinos ou alcalino-terrosos dos ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, bem como os sais de fenatos.

Os metais alcalinos ou alcalino-terrosos são, preferencialmente, cálcio, magnésio, sódio ou bário.

Esses sais metálicos podem conter o metal em uma quantidade aproximadamente estequiométrica ou em excesso (em uma quantidade superior à quantidade estequiométrica). No segundo caso, estamos lidando com os assim chamados detergentes com excesso de bases.

O metal em excesso proporcionando ao detergente seu caráter de excesso de bases é apresentado na forma de sais metálicos insolúveis no óleo, por exemplo, carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferencialmente carbonato.

No mesmo detergente com excesso de bases, os metais desses sais insolúveis podem ser iguais aos dos detergentes solúveis em óleo ou diferentes. Eles são preferencialmente escolhidos entre cálcio, magnésio, sódio ou bário.

Os detergentes com excesso de bases são assim apresentados na forma de micelas compostas de sais metálicos insolúveis mantidas em suspensão na composição do lubrificante pelos detergentes na forma de sais metálicos solúveis em óleo.

Essas micelas podem conter um ou mais tipos de sais metálicos insolúveis, estabilizados por um ou mais tipos de detergente.

Os detergentes com excesso de bases consistindo

em um único tipo de sal metálico solúvel em detergente são geralmente denominados de acordo com a natureza da cadeia hidrofóbica do último detergente.

Assim, eles são considerados do tipo fenato, salicilato, sulfonato, naftenato conforme se esse detergente é respectivamente um fenato, salicilato, sulfonato ou naftenato.

Os detergentes com excesso de bases são considerados do tipo misto caso as micelas compreendam diversos tipos de detergentes, os quais diferem um do outro pela natureza de sua cadeia hidrofóbica.

Para uma utilização nas composições de lubrificantes de acordo com a presente invenção, os sais metálicos solúveis em óleo são preferencialmente fenatos, sulfonatos e salicilatos de cálcio, magnésio, sódio ou bário e detergentes mistos de fenato-sulfonato e/ou salicilato de cálcio, magnésio, sódio e bário.

De acordo com uma forma de realização preferida da presente invenção, o sal metálico insolúvel que oferece o caráter de excesso de bases é o carbonato de cálcio.

Os detergentes com excesso de bases nas composições dos lubrificantes de acordo com a presente invenção são preferencialmente fenatos, sulfonatos, salicilatos e detergentes mistos de fenato-sulfonato-salicilato, com excesso de bases com carbonato de cálcio.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, são utilizados pelo menos 10% de um ou mais compostos de detergentes com excesso de bases, fornecendo ao lubrificante uma basicidade em quantidade suficiente para neutralizar os ácidos formados durante a combustão

A quantidade dos detergentes com excesso de bases é determinada de maneira padrão a fim de alcançar o IB almejado.

Os óleos de base.

Em geral, os óleos de base utilizados para a formulação dos lubrificantes de acordo com a presente invenção podem ser óleos de origem mineral, sintética ou vegetal, bem como suas misturas.

Os óleos minerais ou sintéticos geralmente usados na aplicação pertencem a uma das classes definidas na classificação API conforme resumido abaixo:

	Teor de saturados	Teor de enxofre	Índice de viscosidade
Grupo 1 Óleos minerais	< 90%	> 0,03%	80 ≤ VI < 120
Grupo 2 Óleos hidrocraqueados	≥ 90%	≤ 0,03%	80 ≤ VI < 120
Grupo 3 Óleos hidro-isomerizados	≥ 90%	≤ 0,03%	≥ 120
Grupo 4	PAO		
Grupo 5	Outras bases não incluídas nas bases dos grupos 1 a 4		

Os óleos minerais do Grupo 1 podem ser obtidos através da destilação de crus nafténicos ou parafínicos seletos e então pela purificação desses destilados por processos tais como extração com solvente, desparafinação com solvente ou catalisador, hidrotratamento ou hidrogenação.

Os óleos dos Grupos 2 e 3 são obtidos por meio de processos de purificação mais rigorosos, por exemplo, uma combinação de hidrogenação, hidrocraqueamento e desparafinação catalítica.

Os exemplos das bases sintéticas do Grupo 4 e 5 incluem as polialfaolefinas, polibutenos, poliisobutenos, alquilbenzenos.

Tais óleos de base podem ser usados sozinhos ou em mistura. Um óleo mineral pode ser combinado com um óleo sintético.

Os óleos de cilindros para motores a diesel marítimos a dois tempos têm um grau de viscosidade de SAE-40 a SAE-60, geralmente SAE-50 equivalente a uma viscosidade cinemática a 100°C entre 16,3 e 21,9 mm²/s. Essa viscosidade pode ser obtida por uma mistura de aditivos e óleos de base por exemplo contendo as bases de minerais do Grupo 1 tais como as bases de solventes neutros (por exemplo 500 NS ou 600 NS) e Brightstock. Qualquer

outra combinação de bases de origem mineral, sintética ou vegetal, em uma mistura com os aditivos, uma viscosidade compatível com o grau SAE-50, pode ser usada.

Tipicamente, uma formulação padrão de lubrificantes de cilindros para motores a diesel marítimos a dois tempos de baixa velocidade é de grau SAE 40 a SAE 60, preferencialmente SAE 50 (de acordo com a classificação SAE J300) e corresponde pelo menos a 50% em peso do óleo de base do lubrificante de origem mineral e/ou sintética, adequada para uso em motores marítimos, por exemplo do Grupo 1 da classificação API, isto é, obtida por meio da destilação de crus selecionados e então pela purificação desses destilados através de processos tais como extração com solvente, desparafinação com solvente ou catalisador, hidrotratamento ou hidrogenação. Seu índice de Viscosidade (IV) encontra-se entre 80 e 120, seu teor de enxofre é superior a 0,03% e seu teor de saturados é inferior a 90%.

Os aditivos funcionais.

A formulação do lubrificante de acordo com a presente invenção pode também conter aditivos funcionais adequados ao seu uso, por exemplo, aditivos dispersantes, aditivos antidesgaste e antiespuma, aditivos antioxidantes e/ou antiferrugem. Os últimos são conhecidos por pessoas especializadas na técnica. Esses aditivos estão geralmente presentes em um teor em peso de 0,1 a 5%.

Aditivos dispersantes

Os dispersantes são aditivos bastante conhecidos utilizados na formulação de uma composição de lubrificante, em particular para a aplicação no campo marítimo. Seu primeiro papel é manter em suspensão as partículas inicialmente presentes ou aparecendo na composição do lubrificante durante seu uso no motor. Eles evitam sua aglomeração ao tirar proveito da resistência estérica. Eles também podem ter um efeito sinérgico sobre a neutralização.

Os dispersantes utilizados como aditivos para um lubrificante tipicamente contêm um grupo polar, associado com uma cadeia relativamente longa contendo hidrocarbonos, geralmente contendo de 50 a 400 átomos de carbono. O grupo polar tipicamente contém pelo menos um elemento de azoto, oxigénio ou fósforo.

Os compostos derivados do ácido succínico são dispersantes particularmente utilizados como aditivos para lubrificação. Em particular, são usadas as succinimidas obtidas pela condensação dos anidridos succínicos e aminas, os ésteres succínicos obtidos pela condensação dos anidridos succínicos e os álcoois ou polióis.

Esses compostos podem então ser tratados com vários compostos, em particular enxofre, oxigénio, formaldeído, ácidos carboxílicos e compostos contendo boro ou zinco para produzir, por exemplo, succinimidas boradas ou succinimidas bloqueadas por zinco.

As bases de Mannich, obtidas por policondensação dos fenóis substituídos por alquilo, formaldeído e grupos de amina primários ou secundários, são também compostos usados como dispersantes nos lubrificantes.

De acordo com uma forma de realização da presente invenção, utiliza-se pelo menos 0,1% de um aditivo dispersante. Pode-se utilizar um dispersante da família das succinimidas de PIB, por exemplo, as succinimidas boradas ou bloqueadas por zinco.

Outros aditivos funcionais.

As composições de lubrificantes de acordo com a presente invenção também podem opcionalmente conter outros aditivos.

Por exemplo, aditivos antidesgaste podem ser mencionados, os quais podem por exemplo ser escolhidos a partir da família dos ditiofosfatos de zinco, aditivos antioxidantes/antiferrugem, por exemplo, detergentes organometálicos ou de tiadiazol, e aditivos antiespuma para contrapor-se aos efeitos dos detergentes, e podem ser, por exemplo, polímeros polares tais como os polimetilsiloxanos e poliacrilatos.

De acordo com a presente invenção, as composições dos lubrificantes descritos dizem respeito aos compostos

tomados separadamente antes da mistura, sendo compreendido que tais compostos podem ou não reter a mesma forma química antes e após a mistura.

Os compostos tensioativos contidos nos lubrificantes de acordo com a presente invenção podem em particular ser incorporados em um lubrificante como um aditivo separado, por exemplo, para aumentar a eficácia da neutralização de uma formulação do lubrificante padrão já conhecida.

Os agentes tensioativos de acordo com a invenção são neste caso preferivelmente incluídos em uma formulação padrão de lubrificantes de cilindros para motores a diesel marítimos a dois tempos de grau SAE 40 a SAE 60, preferivelmente SAE 50 (de acordo com a classificação SAE J300).

Essa formulação padrão compreende

- pelo menos 50% em peso do óleo de base do lubrificante de origem mineral e/ou sintética, adequado para uso em um motor marítimo, por exemplo, o Grupo 1 da classe API, isto é, obtido por destilação de crus selecionados e então purificação desses destilados por processos como extração com solvente, desparafinação com solvente ou catalisador, hidrotratamento ou hidrogenação. Seu Índice de Viscosidade (IV) encontra-se entre 80 e 120, seu teor de enxofre é superior a 0,03% e seu teor de saturados inferior a 90%.

- pelo menos 10% de um ou mais compostos de detergentes com excesso de bases, fornecendo ao lubrificante basicidade em uma quantidade suficiente para neutralizar os ácidos formados durante a combustão, os quais podem por exemplo ser escolhidos entre detergentes do tipo sulfonato, fenato e salicilato.
- pelo menos 0,1% do aditivo dispersante que pode, por exemplo, ser escolhido entre a família de succinimidas de PIB e cuja função primária é manter em suspensão as partículas inicialmente presentes ou aparecendo na composição do lubrificante durante seu uso no motor, também tem um efeito sinérgico sobre a neutralização;
- e opcionalmente agentes antiespuma, antioxidante e/ou antiferrugem e/ou antidesgaste, como por exemplo aqueles da família dos ditiofosfatos de zinco.

Todas as percentagens de massa expressas dizem respeito ao peso total da composição lubrificante.

Concentrados de aditivos para lubrificantes marítimos.

Os compostos tensioativos contidos nos lubrificantes de acordo com a presente invenção podem também ser incluídos em um concentrado de aditivos para lubrificante marítimo.

Os concentrados de aditivos para lubrificantes de cilindros marítimos são geralmente constituídos por uma mistura dos constituintes descritos acima, detergentes, dispersantes, outros aditivos funcionais, óleo de base pré-diluição, em proporções que tornem possível obter, após a diluição no óleo de base, lubrificantes de cilindros com um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante. Essa mistura geralmente contém, em relação ao peso total do concentrado, um teor de detergente superior a 80%, preferivelmente superior a 90%, um teor de aditivo dispersante de 2 a 15%, preferivelmente 5 a 10%, um teor de outros aditivos funcionais de 0 a 5%, preferivelmente de 0,1 a 1%.

De acordo com um objeto da invenção, o concentrado de aditivos para um lubrificante marítimo inclui um ou mais agentes tensioativos em uma proporção que torna possível obter uma quantidade de tensioativo no lubrificante de cilindros de acordo com a invenção de 0,1 a 2%.

Assim, o concentrado de aditivos para um lubrificante marítimo contém, em relação ao peso total do concentrado, de 0,5 a 15% em peso de um ou mais compostos (A) escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários, cuja cadeia alquila é saturada ou compreende no máximo duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica, em que a referida cadeia é linear ou ramificada e compreende pelo menos 12 átomos de carbono.

Todas estas % são expressas em peso em relação ao

peso total do concentrado que também contém o óleo de base em pequena quantidade, mas suficiente para facilitar a implementação de tal concentrado de aditivos.

Medição do diferencial de desempenho entre um lubrificante de referência convencional e um lubrificante de acordo com a invenção.

Essa medição é caracterizada por um índice de eficácia da neutralização medido conforme o método de testagem da entalpia descrito com precisão nos exemplos e no qual o progresso da reação de neutralização exotérmica é monitorizado através do aumento de temperatura observado quando o lubrificante contendo os locais básicos é colocado na presença de ácido sulfúrico.

É claro que a presente invenção não se limita aos exemplos e à forma de realização descrita e representada, mas pode ter numerosas variantes que se encontram dentro do alcance da pessoa especializada na técnica.

Exemplos:

Exemplo 1: Este exemplo descreve o teste de entalpia que possibilita medir a eficácia da neutralização dos lubrificantes diante do ácido sulfúrico.

A disponibilidade ou acessibilidade dos locais básicos incluídos em um lubrificante, em particular um

cilindro lubrificante para um motor marítimo a dois tempos, diante das moléculas de ácido, pode ser quantificada por meio de um teste de monitoramento dinâmico da cinética ou taxa de neutralização.

Princípio:

As reações de neutralização ácido-base são geralmente exotérmicas e é portanto possível medir a geração de calor obtida através da reação do ácido sulfúrico com os lubrificantes a serem testados. Essa geração é monitorizada pela evolução da temperatura no decorrer do tempo em um reator adiabático do tipo DEWAR.

A partir dessas medições, é possível calcular um índice que quantifica a eficácia de um lubrificante com aditivos de acordo com a presente invenção comparando com um lubrificante adotado como referência.

Tal índice é calculado em relação ao óleo de referência para o qual é dado o valor 100. Este é a razão entre os tempos de reação da neutralização da referência (S_{ref}) e da amostra medida (S_{mes}):

$$\text{Índice de eficácia da neutralização} = S_{ref}/S_{mes} \times 100$$

Os valores desses tempos de reação de neutralização, os quais são da ordem de alguns segundos, são determinados a partir das curvas de aquisição do aumento de

temperatura em função do tempo durante a reação de neutralização (veja curva na Figura 1).

O período de tempo S é igual à diferença $t_f - t_i$ entre o tempo da temperatura final da reação e o tempo da temperatura inicial da reação.

O tempo t_i na temperatura do início da reação corresponde ao primeiro aumento de temperatura após se ter iniciado a agitação.

O tempo t_f na temperatura final da reação é aquele a partir do qual o sinal da temperatura permanece estável por um período de tempo superior ou igual à metade do tempo de reação.

O lubrificante é assim ainda mais eficaz por conduzir a tempos de neutralização curtos e, portanto, a um índice elevado.

Material utilizado:

As geometrias do reator e do agitador bem como as condições operacionais foram escolhidas para que se situem no motor químico, onde o efeito dos limites da difusão na fase oleosa é negligenciável.

Assim, na configuração do equipamento utilizado, a altura do fluido deve ser igual ao diâmetro interno do

reator, e o parafuso do agitador deve estar posicionado aproximadamente a 1/3 da altura do fluido.

A aparelhagem é constituída por um reator adiabático cilíndrico de 250 ml, cujo diâmetro interno é de 48 mm e a altura interna 150 mm, com uma haste de agitação fornecida com um parafuso com lâminas inclinadas, com 22 mm de diâmetro, o diâmetro das lâminas é 0,3 a 0,5 vezes o diâmetro do DEWAR, isto é, de 9,6 a 24 mm.

A posição do hélice é fixada a uma distância de 15 mm do fundo do reator. O sistema de agitação é movido por um motor a uma velocidade variável de 10 a 5000 rotações por minuto e um sistema para obter a temperatura em função do tempo.

O sistema é adequado para medir tempos de reação na ordem de 5 a 20 segundos e para medir um aumento de temperatura de várias dezenas de graus a partir de uma temperatura de aproximadamente 20°C a 35°C, de preferência aproximadamente 30°C. A posição do sistema para atingir a temperatura no DEWAR é fixa.

O sistema de agitação é ajustado para que a reação ocorra no regime químico: na configuração do presente experimento, a velocidade de rotação é definida a 2000 rpm e a posição do sistema é fixa.

Além disso, o regime químico da reação também

depende da altura do óleo introduzido no DEWAR, a qual deve ser igual ao diâmetro do último e que corresponde no âmbito desse experimento a uma massa de 70 g do lubrificante testado.

3,5 g do concentrado de ácido sulfúrico a 95% e 70,0 g do lubrificante a ser testado são introduzidos no reator.

Após colocar o sistema de agitação dentro do reator para que o ácido e o lubrificante sejam bem misturados e de uma maneira que seja repetível por dois testes, o sistema de aquisição e então a agitação são iniciados a fim de monitorizar a reação.

3,5 g de ácido são introduzidos no reator.

Então 70,0 g de lubrificante são introduzidos e aquecidos até uma temperatura de aproximadamente 30°C.

O sistema de aquisição é então iniciado, então o sistema de agitação é ajustado a fim de que se situe no regime químico.

Implementação do teste de entalpia - calibração:

A fim de calcular os índices de eficácia dos lubrificantes de acordo com a presente invenção pelo método descrito acima, escolhemos adotar como referência o tempo

de reação de neutralização medido para um óleo de cilindro de motor marítimo a dois tempos com IB 70 (medido pelo ASTM D-2896), o qual não contém qualquer aditivo tensioativo conforme a presente invenção.

Esse óleo é obtido a partir de uma base mineral obtida pela mistura de um destilado com uma densidade a 15°C entre 880 e 900 kg/m³ com um resíduo de destilação com uma densidade entre 895 e 915 Kg/m³ (Brightstock) em uma razão destilado/resíduo de 3.

Um concentrado incluindo um sulfonato de cálcio de IB igual a 400 mg de KOH/g, um dispersante e um fenato de cálcio de IB igual a 250 mg de KOH/g é adicionado a essa base em uma quantidade necessária para obter um lubrificante com IB de 70 mg de KOH/g.

O lubrificante assim obtido tem uma viscosidade a 100°C entre 19 e 20,5 mm²/s.

O tempo da reação de neutralização desse óleo (denominado abaixo de Href) é de 10,3 segundos e seu índice de eficácia de neutralização é fixado em 100.

Outras duas amostras de lubrificante de IB 55 e 40 são preparadas a partir do mesmo concentrado de aditivos diluídos respectivamente com 1,25 e 1,7 de acordo com o IB desejado e uma base de lubrificante no qual a mistura de destilado e resíduo é ajustada a fim de se obter finalmente uma viscosidade a 100°C entre 19 e 20,5 mm²/s.

Essas duas amostras, denominadas abaixo de H55 e H40 também estão livres de aditivos tensioativos de acordo com a presente invenção.

A Tabela 1 abaixo fornece os valores dos índices de neutralização obtidos para as amostras de IB 40 e 55 preparadas pela diluição de aditivos incluídos no óleo de referência de IB 70.

Tabela 1

	IB	Índice de eficácia da neutralização
Href	70	100
H 55	55	88
H 40	40	77

Exemplo 2: Este exemplo descreve a influência dos aditivos de acordo com a invenção para uma formulação a um IB constante de 55.

A referência é o óleo de cilindros para motor marítimo a dois tempos de IB 70 sem aditivos de acordo com a presente invenção e denominado de Href no exemplo anterior.

As amostras com aditivos de IB 55 a serem testadas são preparadas a partir do lubrificante sem aditivos de referência H55 no exemplo anterior.

Essas amostras são obtidas por mistura em um copo a uma temperatura de 60°C, sob agitação suficiente para homogeneizar a mistura do lubrificante H55, o qual pode ter aditivos adicionados, e o agente tensioativo escolhido. Para uma mistura de teor x% m/m de agente tensioativo:

- x g do agente tensioativo são introduzidos
- completa-se até 100 g com o lubrificante H55 que pode ter aditivos adicionados.

A Tabela 2 abaixo mostra os valores dos índices de eficácia das várias amostras preparadas dessa forma.

Os IB dos lubrificantes antes e após a introdução dos agentes tensioativos de acordo com a presente invenção também foram medidos de acordo com o padrão ASTM D-2896.

Tabela 2

Lubrificante sem aditivo	Aditivos (fórmula empírica)	(%m/m)	Índice de eficácia da neutralização	IB (mg KOH/g)
Href			100	68,6
H 55			88	55,4
	Lorol C12 (C10:0-2%; C12:<98%; C16:0-2%)	0,5%	93	56,7
	Lorol C14 (C12:0-5%;C14:95-100%;C16:0-3%)	0,5%	110	56,5
	Lorol C16 (C14:0-3%; C16:< 95% ; C18: 0-5%)	0,5%	107	56,1

(continuação)

Lubrificante sem aditivo	Aditivos (fórmula empírica)	(%m/m)	Índice de eficácia da neutralização	IB (mg KOH/g)
	Lorol Technish (<C12:0-3%;C12:48-58;C14:18-24%;C16:8-12%;C18:11-15%;>C18:0-1%)	0,1%	91	54,7
	Lorol Technish	1%	98	54,7
	Álcool cetílico (C16H34O) 95% mini	0,5%	117	54,5
	Álcool cetílico (C16H34O)	1%	127	54,3
	Álcool esteárico (C18H38O) 96% mini	0,1%	109	55,0
	Álcool esteárico (C18H38O)	0,5%	115	56,6
	Álcool esteárico (C18H38O)	1%	117	54,0
	Eicosanol (C20H42O) 96% mini	0,1%	99	54,6
	Eicosanol (C20H42O)	0,5%	122	56,8
	Eicosanol (C20H42O)	1%	117	54,3
	Estenol (C16:0-0.3%;C18:0-3%;C20:12-17%;C22:80-85%;C24:0-3%)	0,1%	109	54,6
	Estenol	0,5%	113	54,6

Nota-se que os lubrificantes com aditivos de acordo com a presente invenção têm, com um IB 55, um índice de eficácia de neutralização acima daquele do mesmo óleo de IB 55 que não teve aditivos adicionados dessa forma.

Quase todos os óleos de IB 55 com aditivos de

acordo com a presente invenção possuem um índice de eficácia de neutralização acima daquele de um óleo de IB 70 que não teve aditivos adicionados dessa forma, tomado como referência.

Os valores do índice para os óleos de IB 55 de acordo com a presente invenção são em geral de 9 a 27% maiores do que a referência, embora a introdução dos aditivos de acordo com a presente invenção não tenha influência sobre o valor de seu IB.

Lisboa 26 de fevereiro de 2014

REIVINDICAÇÕES

1. Lubrificante de cilindros, tendo um IB determinado, de acordo com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante, compreendendo um óleo de base de lubrificante para motor marítimo e pelo menos um detergente com excesso de bases baseado em metais alcalinos ou alcalino-terrosos, **caracte-**
rizado por conter além disso

- uma quantidade de 0,1% a 2% em peso em relação ao peso total do lubrificante, de um ou mais compostos (A) escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários, cuja cadeia alquila é saturada ou compreende pelo menos duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica, em que a referida cadeia é linear ou ramificada e compreende pelo menos 12 átomos de carbono.

2. Lubrificante de cilindros de acordo com a reivindicação 1, tendo um IB determinado compreendido na gama de 40 a 70 mg de potassa por grama de lubrificante.

3. Lubrificante de cilindros de acordo com a reivindicação 1 ou 2, no qual o composto ou compostos A são escolhidos a partir de monoálcoois pesados que possuem uma cadeia principal alquila linear com 12 a 24 átomos, sendo essa cadeia linear opcionalmente substituída por um ou mais grupos alquila com 1 a 23 átomos de carbono.

4. Lubrificante de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, no qual o composto ou compostos A são escolhidos entre os álcoois mirístico, palmítico, cetílico, esteárico, eicosanóico e beénico.

5. Lubrificante de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, no qual o composto A é o iso-tridecanol.

6. Lubrificante de cilindros de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, que compreende um ou mais aditivos funcionais escolhidos entre aditivos dispersantes, antidesgaste, antiespuma, antioxidantes e/ou antiferrugem.

7. Lubrificante de cilindros de acordo com uma das reivindicações 1 a 6, que compreende pelo menos um detergente com excesso de bases escolhido entre o grupo constituído por carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos e detergentes mistos com excesso de bases combinando pelo menos dois desses tipos de detergentes.

8. Lubrificante de cilindros de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, que compreende pelo menos 10% de um ou mais compostos detergentes com excesso de bases.

9. Lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, no qual os detergentes com excesso de bases são compostos baseados em metais escolhidos a partir do grupo constituído por cálcio, magnésio, sódio ou bário.

10. Lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, no qual os detergentes têm excesso de bases devido a sais metálicos insolúveis escolhidos entre o grupo de carbonatos, hidróxidos, oxalatos, acetatos, glutamatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

11. Lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, no qual os detergentes com excesso de bases serem carbonatos de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

12. Lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, no qual pelo menos um dos detergentes tem excesso de bases devido ao carbonato de cálcio.

13. Lubrificante de cilindros, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, que compreende pelo menos 0,1% de um aditivo dispersante escolhido a partir da família das succinimidas de PIB.

14. Utilização de um lubrificante de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, como lubrificante único de cilindros, que pode ser usado com qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5% m/m.

15. Utilização de um lubrificante de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 13, como lubrificante único de cilindros, que pode ser utilizado tanto com óleos

combustíveis cujo teor de enxofre seja inferior a 1,5% m/m como com óleos combustíveis cujo teor de enxofre seja superior a 3% m/m.

16. Utilização de um lubrificante de acordo com qualquer das reivindicações de 1 a 13, para prevenir a corrosão e/ou reduzir a formação de depósitos de sais metálicos insolúveis em motores marítimos a dois tempos durante a combustão de qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5% m/m.

17. Utilização de um ou mais compostos escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários, cuja cadeia alquila é saturada ou insaturada, linear ou ramificada, e compreende pelo menos 12 átomos de carbono, como agentes tensioativos num lubrificante de cilindros tendo um IB medido pelo padrão ASTM D-2896, superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante, a fim de melhorar a eficácia do referido lubrificante de cilindros face à velocidade de neutralização do ácido sulfúrico formado no decorrer da combustão de qualquer tipo de óleo combustível cujo teor de enxofre seja inferior a 4,5% m/m num motor marítimo a dois tempos.

18. Utilização de acordo com a reivindicação 17, na qual o agente tensioativo está presente numa quantidade de 0,01% a 10% em peso em relação ao peso total do lubrificante.

19. Utilização de acordo com a reivindicação 17 ou 18, na qual o lubrificante de cilindros apresenta características como aquelas definidas em qualquer uma das reivindicações de 1 a 13.

20. Processo de produção de um lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, no qual o composto A é adicionado como componente separado do lubrificante de cilindros com um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante e compreendendo opcionalmente um ou mais aditivos funcionais.

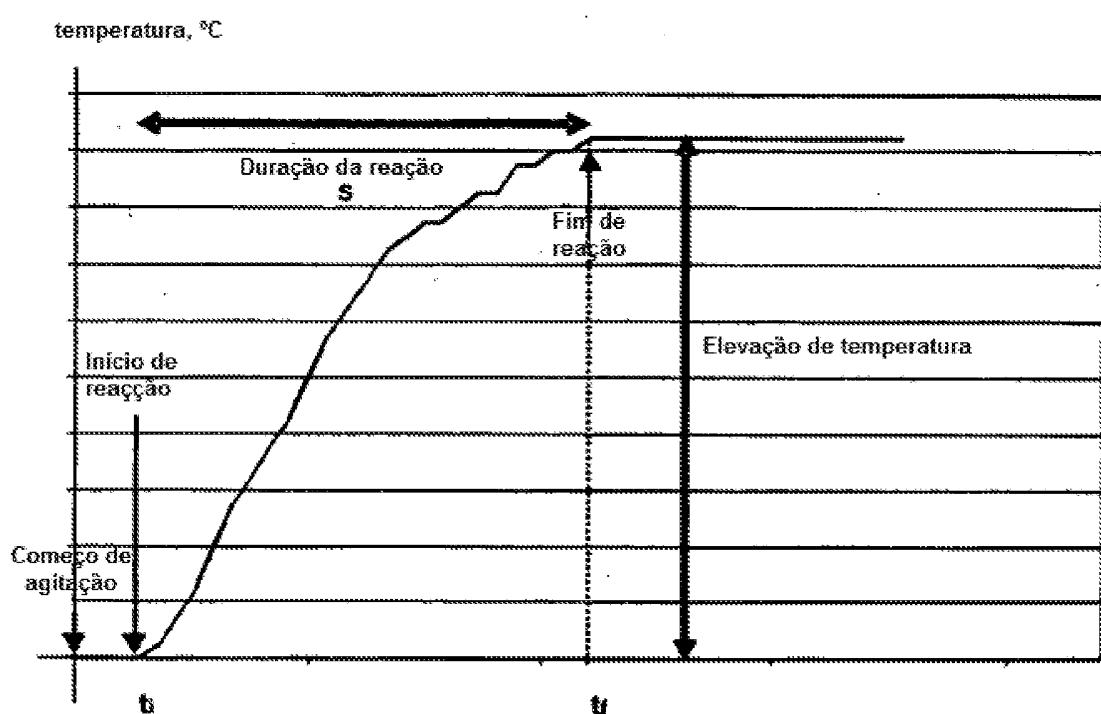
21. Processo de produção de um lubrificante de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, por diluição de um concentrado de aditivos de um lubrificante marítimo no qual o composto A está incorporado.

22. Concentrado de aditivos para um lubrificante de cilindros tendo um IB determinado de acordo com o padrão ASTM D-2896 superior ou igual a 40 mg de potassa por grama de lubrificante, em que o referido concentrado compreende:
a) de 0,5% a 15% em peso em relação ao peso total do concentrado de aditivos, de um ou mais compostos (A) escolhidos entre monoálcoois primários, secundários ou terciários cuja cadeia alquila é saturada ou compreende pelo menos duas insaturações do tipo dupla ligação etilénica, em que a referida cadeia é linear ou ramificada e compreende pelo menos 12 átomos de carbono, b)

dispersantes, detergentes, aditivos funcionais e óleo de base de prediluição em proporções que permitam obter, depois de diluição num óleo de base, lubrificantes de cilindros tendo um IB superior ou igual a 40 de acordo com ASTM D-2896.

23. Concentrado de aditivos de acordo com a reivindicação 22, no qual os monoálcoois pesados possuirem uma cadeia principal alquilo linear tendo 12 a 24 átomos de carbono, sendo essa cadeia linear opcionalmente substituída por um ou mais grupos alquilo tendo 1 a 23 átomos de carbono.

Lisboa 26 de fevereiro de 2014

Figura 1

REFERÊNCIAS CITADAS NA DESCRIÇÃO

Esta lista de referências citadas pelo requerente é apenas para conveniência do leitor. A mesma não faz parte do documento da patente Europeia. Ainda que tenha sido tomado o devido cuidado ao compilar as referências, podem não estar excluídos erros ou omissões e o IEP declina quaisquer responsabilidades a esse respeito.

Documentos de patentes citadas na Descrição

- US 3178368 A
- EP 0008193 A
- EP 1630223 A