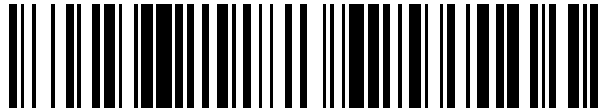


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 784**

21 Número de solicitud: 201231783

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)

C10M 141/02 (2006.01)

C10M 129/10 (2006.01)

C10M 129/54 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

16.11.2012

30 Prioridad:

17.11.2011 EP 11189626

43 Fecha de publicación de la solicitud:

28.05.2013

88 Fecha de publicación diferida del informe sobre el estado de la técnica:

30.05.2013

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

06.03.2014

Fecha de la concesión:

01.04.2014

45 Fecha de publicación de la concesión:

08.04.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GARNER, Terence y
GLASS, Robert James**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **LUBRICACIÓN DE MOTOR MARINO**

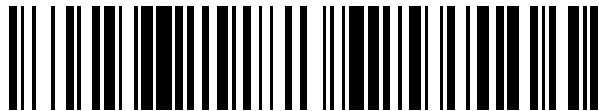
ES 2 404 784 B1

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 784**

21 Número de solicitud: 201231783

57 Resumen:

La lubricación de motores marinos de pistón tubular, cuando el motor es alimentado con combustible pesado, es efectuada con una composición de NBT en el intervalo de 20 a 60 que comprende una cantidad principal de un aceite de viscosidad lubricante que contiene el 50% en masa o más de un material base del Grupo 1, y cantidades menores respectivas de un detergente de alquil salicilato de calcio de metal sobrebásificado que proporciona de 40 a 90 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición, y de 0,1 a 10% en masa, en base a la masa de la composición, de un fenol alquil sustituido, lineal, soluble en aceite. Se previene o elimina la precipitación de asfalteno en el lubricante, causada por la presencia de combustible pesado contaminante.

ES 2 404 784 B1

DESCRIPCIÓN

Lubricación de motor marino

Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición de lubricante de motor marino, de pistón tubular, para un motor marino, con ignición por compresión (diesel), de cuatro tiempos, de velocidad media, y la lubricación de dicho un motor.

Antecedentes de la invención

Generalmente, los motores marinos de pistón tubular usan combustible pesado ("HFO", Heavy Fuel Oil) para el funcionamiento en alta mar. El combustible pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluye hasta un 15% de asfaltenos, que se definen como la fracción de destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (por ejemplo heptano), pero que es soluble en disolventes aromáticos (por ejemplo tolueno). Los asfaltenos puede introducirse en el lubricante del motor como contaminantes a través del cilindro o de las bombas de combustible y los inyectores y, a continuación, puede producirse una precipitación de asfaltenos, que se manifiesta en 'pintura negra' o 'lodo negro' en el motor. La presencia de dichos depósitos carbonosos sobre una superficie de pistón puede actuar como una capa aislante que puede resultar en la formación de grietas que, a continuación, se propagan a través del pistón. Si una grieta se extiende a través del pistón, los gases calientes de la combustión pueden entrar al cárter, resultando, posiblemente, en una explosión del cárter.

Por lo tanto, es muy deseable que los aceites de motores de pistón tubular ("TPEO"s) prevengan o inhiban la precipitación de asfaltenos. La técnica anterior describe las maneras de realizar esto.

El documento WO 96/26995 divulga el uso de un fenol sustituido con hidrocarbilo para reducir la "pintura negra" en un motor diesel. Específicamente, menciona un aceite lubricante para lubricar un motor diesel de 4 tiempos, de velocidad media, en el que dichos aceites se conocen también en la técnica como TPEOs. Dicho documento menciona el uso de fenoles de alquilo para reducir la formación de pintura negra con el uso de dichos aceites con combustibles con un contenido residual de aceite, conocidos también en la técnica como HFOs. El documento WO 96/26995 menciona además que el aceite lubricante puede contener detergentes tales como fenatos, salicilatos, naftenatos, sulfonatos o carboxilatos de metales alcalinotérreos sustituidos con hidrocarbilo, que pueden ser normales o

sobrebasificados.

El documento WO 96/26995 menciona también que el aceite lubricante tiene un NBT de 8-50, provisto ajustando la cantidad de detergente, para su uso en un motor de 4 tiempos, y del 0,5 al 10% en peso del fenol. Sus ejemplos describen ensayos de sedimentos sobre TPEOs de 30 NBT que contenían un detergente de fenato de calcio y sin o con cantidades variables de un alquil fenol de cadena ramificada.

Sin embargo, el documento WO 96/26995 no se refiere a las cuestiones económicas de tratar los TPEOs para inhibir la formación de "pintura negra". La cantidad de jabón detergente usada representa un costo considerable, es decir, el detergente diferente al material básico. Ahora, se ha encontrado que, cuando el detergente es un salicilato, hay una relación entre el rendimiento de la reducción de la "pintura negra" y las concentraciones respectivas de jabón de salicilato y de alquil fenol. Esta relación es tal que el nivel de jabón puede reducirse, y el costo también, sin ningún efecto perjudicial sobre el rendimiento de la reducción de la "pintura negra".

El documento WO 2010/124859 describe una lubricación de un motor marino de pistón tubular en el que, para prevenir o inhibir la precipitación de asfalteno, el lubricante comprende una base de Grupo II y cantidades menores respectivas de un detergente de salicilato de metal sobrebasificado y un fenol sustituido con alquilo, diferente de un fenol impedido.

Resumen de la invención

Ahora, se encuentran los siguientes resultados cuando se usa un sistema detergente con salicilato/alquil fenol en los TPOs en un intento de reducir o eliminar la "pintura negra". Cuando la concentración del jabón de salicilato es alta, la adición de alquil fenoles no afecta sustancialmente al rendimiento. Sin embargo, cuando el nivel de jabón de salicilato es menor, se encuentra que las adiciones de niveles bajos de alquil fenol, por ejemplo, preferentemente inferiores a los indicados en el documento WO 96/26995 (es decir, el 2,0% en peso) e incluso menores de los indicados, en general, en el documento WO 96/26995 (es decir, el 0,5% en peso) mejoran el rendimiento.

Un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular de NBT es el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, para mejorar la gestión del asfalteno durante el uso del mismo, durante el funcionamiento del motor cuando es alimentado con combustible pesado, cuya composición comprende o está realizada mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene el 50%

en masa o más de una base del Grupo 1 y, en cantidades menores respectivas:

(A) un detergente de alquil salicilato de calcio que proporciona de 40 a 90, tal como de 50 a 85 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición, tal como se determina mediante titulación; y

5 (B) de 0,1 a 10, tal como de 0,1 a menos de 2,0, por ejemplo, a 1,5% en masa de ingrediente activo en base a la masa de la composición, de un fenol sustituido con alquilo, lineal (cadena lineal), soluble en aceite.

Un segundo aspecto de la invención es el uso de un detergente (A) en combinación con un componente (B) tal como se define en, y en las cantidades indicadas en, el primer aspecto de la invención en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular de NBT en el intervalo de 20 a 60, tal como de 30 a 55, para un motor marino con ignición por compresión, de velocidad media, cuya composición comprende un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad principal y contiene el 50% en masa o más de una base del Grupo 1, para mejorar la gestión del asfalteno durante el funcionamiento del motor, alimentado con combustible pesado y su lubricación por la composición.

Un tercer aspecto de la invención es un procedimiento de funcionamiento de un motor marino, con ignición por compresión, de pistón tubular, de velocidad media, que comprende

(i) alimentar el motor con combustible pesado, y

20 (ii) lubricar el cárter del motor con una composición según el primer aspecto de la invención.

Un cuarto aspecto de la invención es un procedimiento de dispersión de asfaltenos en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino, con ignición por compresión, de velocidad media, y el funcionamiento del motor, cuyo procedimiento comprende

25 (i) proporcionar una composición según se ha definido en el primer aspecto de la invención;

(ii) proporcionar la composición en la cámara de combustión;

(iii) proporcionar combustible pesado en la cámara de combustión; y

(iv) combustión del combustible pesado en la cámara de combustión.

30 En la presente especificación, las siguientes palabras y expresiones, si se usan y cuando se

usan, tienen los significados atribuidos a continuación:

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

5 "que comprende" o cualquier expresión afín especifica la presencia de las características, etapas o números enteros o componentes indicados, pero no excluye la presencia o la adición de una o más características, etapas, números enteros, componentes o grupos diferentes de los mismos; se considera que las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o expresiones afines pueden estar comprendidas en "comprende" o expresiones afines, donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias
10 que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplican;

"cantidad principal" significa el 50% en masa o más de una composición;

"cantidad menor" significa menos del 50% en masa de una composición;

"NBT" significa número base total, medido según ASTM D2896.

Además, en esta especificación, si se usan y cuando se usan:

15 "contenido de calcio" se mide según ASTM 4951;

"contenido de fósforo" se mide según ASTM D5185;

"contenido de ceniza sulfatada" se mide según ASTM D874;

"contenido de azufre" se mide según ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100°C, medida según ASTM D445.

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

Además, se entiende que cualquier cantidad superior e inferior, intervalo y límites de relación
25 establecidos en la presente memoria pueden combinarse de manera independiente.

Descripción detallada de la invención

Ahora, las características de la invención se describirán más detalladamente a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante

Los aceites lubricantes pueden estar comprendidos, en términos de viscosidad, en el intervalo desde aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite está comprendida entre aproximadamente 2 y aproximadamente 40 mm²/s, medida a 100°C.

- 5 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo), aceites de petróleo líquido y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido del tipo parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o pizarra sirven también como aceites de base útiles.
- 10 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halo-sustituídos, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por
- 15 ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados), y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y sus derivados, análogos y homólogos.

Los polímeros de óxido de alquileo y sus interpolímeros y derivados en los que los grupos hidroxilo terminales han sido modificados mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por

20 polímeros de polioxialquileo preparados mediante polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil y aril éteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metil-poliiso-propilen glicol éter que tiene un peso molecular de 1.000 o difenil éter de poli-etilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500), y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso C₃-C₈

25 mezclados y diésteres de ácido oxo C₁₃ de tetraetilen glicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos y ácidos alquenil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoléico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos,

30 ácidos alquenil malónicos) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, di(2-etilhexil) sebacato, fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato

de diisodécilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster de 2-etilhexilo de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

5 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos preparados a partir de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polioles y ésteres de poliol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

10 Los aceites basados en silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi-o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, tetra-(2-etilhexil) silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil) silicato, tetra-(p-tert-butil-fenil) silicato, hexa-(4-metil-2-etilhexil) disiloxano, poli-(metil) siloxanos y poli(metilfenil) siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

15 Los aceites sin refinar, refinados y re-refinados pueden ser usados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites sin refinar son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto bituminoso obtenido directamente de operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de la esterificación y usado sin tratamiento posterior, son aceites sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, excepto que el aceite es tratado adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Las personas con conocimientos en la materia conocen muchas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolvente, extracción con ácido o base, filtración y percolación. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero parten de un aceite que ya se ha usado en servicio. Dichos aceites re-refinados son conocidos también como aceites recuperados o reprocesados y, frecuentemente, son sometidos a un procesamiento adicional usando técnicas para eliminar los aditivos gastados y los productos resultantes de la descomposición del aceite.

30 La publicación "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, Diciembre de 1996, Anexo 1, Diciembre de 1998, de American Petroleum Institute (API) clasifica los materiales base del Grupo 1 tal como se indica a continuación:

Los materiales base 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 o igual a 80 y menor de 120 usando los procedimientos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

Los procedimientos analíticos para el material base se exponen en la tabla siguiente:

PROPIEDAD	PROCEDIMIENTO DE ENSAYO
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

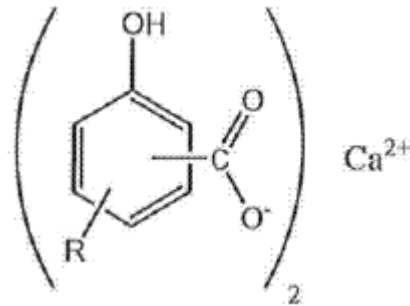
5 Tal como se ha indicado, el aceite de viscosidad lubricante en la presente invención contiene el 50% en masa o más de un material base o una mezcla de los mismos. Preferentemente, contiene el 60, tal como 70, 80 ó 90% en masa o más de material base o una mezcla de los mismos. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo el material base definido o una mezcla de los mismos.

10 **Detergente (A) de alquil salicilato de calcio sobrebasificado**

Un detergente de metal es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominados, algunas veces, tensioactivos. Generalmente, comprenden una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Los detergentes metálicos sobrebasificados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como la
 15 capa exterior de una micela base metálica (por ejemplo, carbonato), pueden ser proporcionados incluyendo grandes cantidades de base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido, tal como dióxido de carbono.

En la presente invención, (A) son salicilatos de calcio alquil sustituidos sobrebasificados.

20 Típicamente, el detergente sobrebasificado tiene la estructura mostrada:



5

en la que 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 preferente. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

10

Típicamente, los ácidos salicílicos se preparan mediante la carboxilación, por medio de un procedimiento Kolve-Schmitt, de fenóxidos, y es ese caso, se obtendrá generalmente (normalmente en un diluyente) en una mezcla con fenol no carboxilado. Los ácidos carboxílicos pueden ser no sulfurizados o sulfurizados, y pueden ser modificados químicamente y/o pueden contener sustituyentes adicionales. Los procedimientos para sulfurizar un ácido alquil salicílico son bien conocidos por las personas con conocimientos en la materia, y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

15

De manera ventajosa, los grupos alquilo contienen de 5 a 100, preferentemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24 átomos de carbono.

20

El término "sobrebasificado" se usa, en general, para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes de la fracción metálica con respecto al número de equivalentes de la fracción ácida es mayor de uno. El término "infrabasificado" se usa para describir los detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes de la fracción metálica con respecto a la fracción ácida es mayor de 1, y hasta aproximadamente 2.

25

La expresión "sal de calcio sobrebasificada de tensioactivos" se refiere a un detergente sobrebasificado en el que los cationes metálicos de la sal de metal insoluble en aceite son, esencialmente, cationes de calcio. Puede haber presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal de metal insoluble en aceite pero, típicamente al menos el 80, más típicamente al menos el 90, por ejemplo al menos el 95% en moles, de los cationes en la sal de metal insoluble en aceite, son iones de calcio. Pueden derivarse cationes diferentes al

30

calcio, por ejemplo, usando en la fabricación del detergente sobrebasificado una sal de tensioactivo en la que el catión es un metal diferente del calcio. Preferentemente, la sal de metal del tensioactivo es también calcio.

5 Típicamente, los detergentes metálicos sobrebasificados carbonatados comprenden nanopartículas amorfas. Además, hay descripciones de materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en forma de calcita cristalina y de vaterita.

La basicidad de los detergentes puede expresarse como un número de base total (NBT). Un número de base total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrebasificado. El NBT puede medirse usando el estándar ASTM D2896 o un
10 procedimiento equivalente. El detergente puede tener un NBT bajo (es decir, un NBT de menos de 50), un NBT medio (es decir, un NBT de 50 a 150) o un NBT alto (es decir, un NBT superior a 150, tal como 150-500).

Tal como se ha indicado, se proporcionan 40-90, tal como, 50-85 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición, siendo determinados los valores mediante titulación.
15 Preferentemente, los valores están comprendidos en el intervalo 50-80, más preferentemente 50-70 mmol/kg.

Fenol alquil sustituido lineal (B)

Tal como se ha indicado, el fenol constituye del 0,1 al 10, preferentemente del 0,1 a menos del 2,0, tal como del 0,1 al 1,5% en masa de la masa de la composición. También, puede
20 constituir del 0,1 o del 0,25 a menos del 0,5% en masa de la composición. Puede estar presente en el intervalo de 0,2 ó 0,25 a 5 ó 10% en masa.

La sustitución de alquilo en (B) puede ser mono, por ejemplo por medio de un grupo alquilo de cadena lineal de 9 a 30, preferentemente de 14 a 24, átomos de carbono.

Como un ejemplo de alquilfenol (B) puede mencionarse un alquil bencenol en el que la
25 sustitución de alquilo es, por ejemplo, en la posición 2 o en la posición 4.

(A) y (B) pueden proporcionarse para el propósito de la invención mezclándolos entre sí, o pueden proporcionarse individualmente.

Co-aditivos

La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales,
30 diferentes y adicionales a (A) y (B). Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo,

dispersantes sin ceniza, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste, tales como ditiolfosfatos de dihidrocarbilo de zinc, antioxidantes y desemulsionantes. En algunos casos, no necesita proporcionarse un dispersante sin ceniza.

5 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivos que comprenden los aditivos, de manera que los aditivos (A) y (B) pueden añadirse simultáneamente al aceite base para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del paquete o paquetes de aditivo en el aceite lubricante puede facilitarse con disolventes y con una mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El paquete o los paquetes de aditivo se formularán, típicamente, para contener el aditivo o los aditivos en 10 cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando el paquetes o los paquetes de aditivos son combinados con una cantidad predeterminada de lubricante base. De esta manera, los aditivos (A) y (B), según la presente invención, pueden ser mezclados con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables 15 para formar paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, en base al paquete de aditivos, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, más preferentemente de 8 a 60% en masa, de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Las formulaciones finales como un aceite de motor de pistón tubular pueden contener, 20 típicamente, 30, preferentemente de 10 a 28, más preferentemente de 12 a 24% en masa del paquete o paquetes de aditivos, siendo el resto aceite base. El aceite de motor de pistón tubular tiene un NBT composicional (usando ASTM D2896) de 20 a 60, preferentemente de 30 a 55. Por ejemplo, puede ser de 40 a 55 o de 35 a 50. Cuando el NBT es alto, por ejemplo de 45-55, la concentración de (A) puede ser alta, tal como de hasta 80 mmol/kg. Cuando el NBT es inferior, por ejemplo de 30 a menos de 40, la concentración de (A) puede ser baja, tal como 25 hasta 70 mmol/kg.

Ejemplos

Se ilustra la presente invención, pero la misma no está limitada, de ninguna manera, a los ejemplos siguientes.

Componentes

Se usaron los componentes siguientes:

Componente (A): uno más detergentes de alquil salicilato de calcio que tiene índices de

basicidad de 3-6

Componente (B): un 2- y 4-(alquil C16 lineal) bencenol mezclados (2:1)

Aceite base I: aceite base de API Grupo II extraído con disolvente

HFO: combustible pesado (ISO-F-RMK 380)

5 **Lubricantes**

Se mezclaron selecciones de los componentes anteriores para proporcionar unos lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención; otros son ejemplos de referencia para propósitos comparativos. Las composiciones de los lubricantes ensayados, cuando cada una contenía HFO, se muestran en las tablas siguientes
10 bajo el encabezamiento "Resultados".

Ensayos

Dispersión de luz

Los lubricantes de ensayo fueron evaluados para dispersancia de asfaltenos usando dispersión de luz según el procedimiento de reflectancia de luz enfocada (Focused Beam
15 Reflectance Method, "FBRM"), que predice la aglomeración de asfaltenos y, por lo tanto, la formación de "lodo negro".

El procedimiento de ensayo FBRM fue divulgado en el 7º Simposio Internacional sobre Ingeniería Marina, Tokio, 24-28 de Octubre 2005, y fue publicado en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en Conference
20 Proceedings. Se divulgaron detalles adicionales en el Congreso CIMAC, Viena, 21-24 de Mayo de 2007 y publicado en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines – An Additive Approach" en Congress Proceedings. En el último documento, se divulga que, usando el procedimiento FBRM, es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predicen el rendimiento para
25 los sistemas lubricantes basados en materiales base que contienen más de o menos del 90% de saturados, y más de o menos del 0,03% de azufre. Las predicciones del rendimiento relativo obtenido del FBRM fueron confirmadas por ensayos de motor en motores diesel marinos.

La sonda FBRM contiene cables de fibra óptica, a través de los cuales viaja una luz láser para
30 llegar a la punta de la sonda. En la punta, un elemento óptico enfoca la luz láser a un pequeño

punto. El elemento óptico es girado de manera que el haz enfocado realiza un barrido en una trayectoria circular entre la ventana de la sonda y la muestra. Conforme las partículas fluyen más allá de la ventana, las mismas cruzan la trayectoria de barrido, generando luz retrodispersada desde las partículas individuales.

- 5 El haz láser de barrido viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas están efectivamente estacionarias. Conforme el haz enfocado llega a un borde de la partícula, la cantidad de luz retrodispersada aumenta; la cantidad se reducirá cuando el haz enfocado alcanza el otro borde de la partícula.

10 El instrumento mide el tiempo de la retrodispersión aumentada. El período de tiempo de la retrodispersión desde una partícula es multiplicado por la velocidad de barrido y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos sobre el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de cuerda, un gráfico de los números de longitudes de cuerda (partículas) medidos como una función de las dimensiones de longitud de cuerda en micrómetros. Conforme las mediciones
15 se realizan en tiempo real, las estadísticas de una distribución pueden ser calculadas y puede realizarse un seguimiento de las mismas. Típicamente, FBRM mide decenas de miles de cuerdas por segundo, lo que da como resultado una distribución robusta del número por cada longitud de cuerda. El procedimiento proporciona una medida absoluta de la distribución de tamaños de partícula de las partículas de asfalto.

20 La sonda de reflectancia de haz enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento fue usado en una configuración para proporcionar una resolución de tamaño de partícula de 1 μm a 1 mm. Los datos de FBRM pueden presentarse de varias maneras. Los estudios han sugerido que los conteos por segundo promedio pueden ser usados como una determinación cuantitativa de la dispersancia
25 de asfaltenos. Este valor es una función tanto del tamaño promedio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, la tasa de conteo promedio (sobre todo el intervalo de tamaños) fue supervisada usando un tiempo de medición de 1 muestra por segundo.

Las formulaciones de lubricantes de ensayo fueron calentadas a 60°C y fueron agitadas a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó 60°C, la sonda FBRM fue insertada en la muestra y se
30 realizaron mediciones durante 15 minutos. Se introdujo una alícuota de combustible pesado (10% p/p) en la formulación de lubricante, bajo agitación, usando un agitador de cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor para los conteos por segundo promedio cuando la tasa de conteo había alcanzado un valor de equilibrio (típicamente, durante la noche).

Resultados

Dispersión de luz

Los resultados de los ensayos FBRM se resumen en las Tablas 1, 2 y 3, a continuación, en las que los conteos de partículas bajos indican un mejor rendimiento.

- 5 Los ejemplos comparativos se indican como “Ref” y los ejemplos de la invención se indican por un único número.

TABLA 1

Ej	Jabón (mmol/kg)	Fenol (% en masa)	Conteos de partículas
Ref 1	80	-	15,78
Ref 2	80	1,5	13,58
Ref 3	80	3,0	14,83
Ref 4	70	-	37,68
1	70	1,5	12,25
2	70	3,0	11,96
Ref 5	60	-	136,96
3	60	1,5	15,31
4	60	3,0	12,4

- 10 Ref 1, Ref 2 y Ref 3 muestran que, a altos niveles de jabón, la presencia o la ausencia del fenol tiene poco efecto sobre el rendimiento. A niveles de jabón bajos (Ref4, 1, 2; y Ref 5, 3, 4), la ausencia de fenol proporciona malos resultados, pero el rendimiento se recupera a aproximadamente los de 80 mmol/kg (es decir, Ref 1, Ref 2 y Ref 3) cuando está presente el fenol.

TABLA 2

Ej	Jabón (mmol/kg)	Fenol (% en masa)	Conteos de partículas
Ref 6	80	-	18,82
Ref 7	70	-	22,23
Ref 8	60	-	77,16
5	60	0,25	47,42
6	60	0,5	43,38
7	60	1,0	34,48

Ref 6, Ref 7, Ref 8 muestran que, en ausencia de fenol, el rendimiento se deteriora conforme se reduce el nivel de jabón. Los Ejemplos 5, 6, 7 muestran que, a un nivel bajo de jabón de 60 mmol/kg, el rendimiento se mejora con adiciones progresivas de fenol.

TABLA 3

Estos resultados se obtienen usando un combustible pesado con un contenido más alto de asfalto que, por lo tanto, es más difícil de tratar.

Ej	Jabón (mmol/kg)	Fenol (% en masa)	Conteos de partículas
Ref 9	80	-	517
Ref 10	70	-	1.675
Ref 11	60	-	3.916
8	60	0,25	3.043

9	60	0,5	1.926
10	60	1,0	1.896

Se muestra la misma tendencia que en la Tabla 2, pero menos exagerada. Los ejemplos Ref 9, Ref 10 y Ref 11 muestran que, en ausencia de fenol, el rendimiento se deteriora con niveles decrecientes de jabón. Los ejemplos 8, 9 y 10 muestran que, a un bajo nivel de jabón de 60 mmol/kg, el rendimiento se recupera parcialmente con adiciones progresivas de fenol.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular de NBT en el intervalo de 20 a 60, tal como, de 30 a 55, para mejorar la gestión de asfalteno durante su uso, durante el funcionamiento del motor cuando es alimentado con combustible pesado, cuya composición comprende o se realiza mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal, que contiene el 50% en masa o más de un material base del Grupo 1 y, en cantidades menores respectivas:
- (A) un detergente de alquil salicilato de calcio sobrebasificado que proporciona de 40 a 80, preferiblemente 40 a 70 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición, tal como se determina mediante titulación;
- 10 (B) de 0,1 a 10, tal como de 0,1 a menos de 2,0. Por ejemplo de 0,1 a 1,5% en masa de ingrediente activo, en base a la masa de la composición, de un fenol alquil sustituido, lineal (de cadena lineal), soluble en agua.
2. Composición según la reivindicación 1 en la que (A) proporciona de 50 a 80, tal como de 50 a 70 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición.
3. Composición según la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en la que la sustitución alquilo en (B) es una monosustitución por medio de un grupo alquilo de cadena lineal que tiene de 9 a 30 átomos de carbono.
- 15 4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que (B) es un alquil bencenol.
5. Composición según la reivindicación 4, en la que la sustitución alquilo en el bencenol es en la posición 2 o en la posición 4.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que (B) está presente en el intervalo de 0,1 o de 0,25 a menos del 0,5% en masa de la composición.
- 20 7. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que (B) está presente en el intervalo de 0,2 o de 0,25 al 5 o al 10% en masa de la composición.
8. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que (A) es alquil C₉ a C₃₀ sustituido.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene un NBT en el intervalo de 40 a 55, o de 35 a 50.
- 25 10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene un NBT de 45 a 55 cuando (A) proporciona hasta 80 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición.
11. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que tiene un NBT de 30 a menos de 45 cuando (A) proporciona hasta 70 mmol de alquil salicilato de calcio por kg de la composición.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, con un contenido de combustible pesado.
- 30 13. Procedimiento para hacer funcionar un motor marino de pistón tubular, de velocidad media, con ignición por compresión, que comprende
- (A) alimentación del motor con combustible pesado; y
- (B) lubricación del cárter del motor con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
- 35 14. Un procedimiento de dispersión de asfaltenos en una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de la cámara de combustión de un motor marino de velocidad media, con ignición por compresión, y el funcionamiento del motor, cuyo procedimiento comprende
- (i) proporcionar una composición definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12;
- (ii) proporcionar la composición en la cámara de combustión;
- (iii) proporcionar combustible pesado en la cámara de combustión; y
- 40 (iv) combustión del combustible pesado en la cámara de combustión.
15. El uso de detergente o detergentes (A) en combinación con un componente (B) según se ha definido, y en las cantidades indicadas, en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en una composición de aceite lubricante de motor marino, con pistón tubular, de NBT en el intervalo entre 20 y 60, tal como entre 30 y 55, para un motor marino de velocidad media, con ignición por compresión, cuya composición comprende un aceite de viscosidad lubricante en una

cantidad principal y contiene el 50% en masa o más de un material base del Grupo 1, para mejorar la gestión de asfaltenos durante el funcionamiento del motor, alimentado con combustible pesado, y su lubricación por la composición.



- ②① N.º solicitud: 201231783
②② Fecha de presentación de la solicitud: 16.11.2012
③② Fecha de prioridad: **17-11-2011**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2010124859 A1 (INFINEUM INT LTD et al.) 04.11.2010, página 1, párrafo 1; página 6, párrafo 4; página 7; página 10, párrafo 1; página 12, párrafos 1-6; Tabla 2; reivindicaciones 1-3.	1-15
X	EP 2071009 A1 (CHEVRON ORONITE TECHNOLOGY BV) 17.06.2009, párrafos 1,5,16,21,35,36,39,40; reivindicaciones 1-13.	1-15
X	EP 1528099 A1 (INFINEUM INT LTD) 04.05.2005, Tabla 1, ejemplo 3; párrafos 2,6,15,57.	1-15
X	WO 2011017148 A1 (LUBRIZOL CORP et al.) 10.02.2011, párrafos 2,4,19,42-44,53-57; reivindicaciones 1-10.	1-7,9-15
A	US 7960319 B2 (CHEVRON JAPAN LTD.) 14.06.2011, reivindicaciones 1,2,7.	1-15
A	EP 1935970 A1 (CHEVRON ORONITE TECHNOLOGY BV) 25.06.2008, reivindicaciones 2,6,17; párrafos 40,46,48.	1-15

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
10.06.2013

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C10M169/04 (2006.01)

C10M141/02 (2006.01)

C10M129/10 (2006.01)

C10M129/54 (2006.01)

C10N30/04 (2006.01)

C10N40/25 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C10M, C10N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.06.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-15	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2010124859 A1 (INFINEUM INT LTD et al.)	04.11.2010
D02	EP 2071009 A1 (CHEVRON ORONITE TECHNOLOGY BV)	17.06.2009
D03	EP 1528099 A1 (INFINEUM INT LTD)	04.05.2005
D04	US 2005119140 A1 (CHAMBARD LAURENT et al.)	02.06.2005

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a una composición de aceite lubricante de motor marino que comprende un aceite de viscosidad lubricante que contiene un material base del Grupo 1 y como aditivos un detergente de alquil salicilato de calcio sobrebasificado junto a un fenol alquil sustituido.

El documento D01 divulga composiciones de aceites lubricantes para motor marino que contienen un aceite de viscosidad lubricante como componente mayoritario junto a un detergente de alquil salicilato de calcio sobrebasificado y un fenol alquil sustituido como aditivos principales de la composición. Dichos aditivos pueden encontrarse en la composición en un 5 a 18% en peso respecto al total de la composición. Como aceites de viscosidad lubricante pueden utilizarse las que incorporan materiales base del Grupo I, II o III. El grupo alquilo que funcionaliza el aditivo fenólico es una cadena 9 a 30 C. Las composiciones poseen un NBT comprendido entre 25 y 55. La incorporación de ambos aditivos de forma conjunta permite la reducción de los depósitos carbonosos debidos a la precipitación de asfaltenos (página 1, párrafo 1; página 6, párrafo 4; página 7; página 10, párrafo 1; página 12, párrafos 1-6; Tabla 2; reivindicaciones 1-3).

El documento D02 divulga composiciones de aceites lubricantes para motores constituidas por un aceite lubricante de material base del Grupo I como componente mayoritario junto a uno o varios materiales dispersantes en un 0,2 a 0,6 % en peso respecto al total de la composición, aditivos detergentes en un 0,05 a 3% y otros aditivos como antioxidantes o antiemulsificantes. Como aditivos detergentes pueden utilizarse sales de calcio sobrebasificadas de un salicilato que contiene un resto alifático de 20 o más C y fenoles alquil sustituidos. Las composiciones poseen un NBT que puede ser de 35 o superior. El uso de dichas composiciones reduce la formación de depósitos en el motor en al menos un 5%, pudiendo ser utilizadas para la lubricación de motores diesel marinos (párrafos 1, 5, 16, 21, 35, 36, 39, 40 y reivindicaciones 1-13).

El documento D03 divulga una composición de aceite lubricante para motores marinos que incorpora un aceite lubricante base en al menos un 50%, el detergente 168 BN Salicilato de calcio en un 17,25% y de mezclas de alquil fenoles de 16 y 18C en un 1%. La composición posee un NBT de 50. Composiciones con un NTB bajo o medio, inferior a 50, pueden ser formuladas con el mismo tipo de aditivos y material lubricante base. El uso de dichas composiciones reduce la formación de depósitos en motores (Tabla 1, ejemplo 3; párrafos 2, 6, 15, 19 y 57).

La invención definida en las reivindicaciones 1-15 de la solicitud se encuentra recogida en cualquiera de los documentos D01-D03, considerados por separado, careciendo por tanto de novedad (Art. 6.1 LP 11/1986).

El documento D04 divulga composiciones lubricantes dispersantes de asfaltenos que comprenden un aceite de viscosidad lubricante y un alquil fenol, pudiendo incorporar además un detergente salicilato. El aceite se encuentra en la composición en un porcentaje comprendido entre el 55 y 99% y el alquil fenol en un 5-20 %. Como aceite pueden utilizarse aceites que incorporan materiales base del Grupo I, II o III. Como salicilatos se utilizan salicilatos alcalinos sobrebasificados funcionalizados con grupos alquílicos de 12-30 C. Las composiciones presentan un TBN de por lo menos 25. Dichas composiciones lubricantes de utilizan en motores diesel, como pueden ser motores marinos, reduciendo la cantidad de depósitos acumulados en los pistones del motor (párrafos 2, 4, 5, 19, 42-44, 53-57; reivindicaciones 1-10).

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 1-7 y 9-15 de la solicitud carece de novedad al encontrarse recogida en el documento D04 (Art. 6.1 LP 11/1986).