

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 192**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.10.2003** **E 03256376 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.11.2016** **EP 1522572**

54 Título: **Composición lubricante**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
P.O. BOX 1, MILTON HILL
ABINGDON, OXFORDSHIRE OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**CHAMBARD, LAURENT;
GARNER, TERENCE y
DUNN, ADRIAN**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 604 192 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición lubricante

Esta invención se refiere a una composición lubricante, en particular una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos (MDCL: Marine Diesel Cylinder Lubricant). Las composiciones lubricantes para cilindros de motores diesel marinos son lubricantes de pérdida total y su propósito es proporcionar una resistente película de aceite entre la camisa del cilindro y los anillos o segmentos del pistón, y neutralizar los ácidos formados por la combustión de compuestos de azufre en el combustible.

Los combustibles utilizados para los motores diesel tienen generalmente un alto contenido de azufre (tal como, por ejemplo, al menos un 3,5% de azufre), lo que tiene como resultado que los gases de escape de los motores diesel contengan grandes cantidades de óxidos de azufre (SO_x). Los óxidos de azufre reaccionan con la humedad también presente en los gases de escape, formando ácido sulfúrico que corroe el motor. Por consiguiente, las composiciones de los lubricantes de cilindros de motores diesel marinos incluyen detergentes metálicos sobrealcalinizados para neutralizar el ácido sulfúrico. Las composiciones lubricantes de cilindros de motores diesel marinos comerciales tienen generalmente un número total de base (TBN: Total Base Number) de al menos 70 (determinado utilizando el método ASTM D2896).

Los problemas medioambientales han motivado que muchas zonas, tales como las zonas costeras, requieran el uso de combustibles de bajo contenido de azufre, es decir, combustibles que incluyen menos de 1,00% en peso de azufre, lo que permite el uso de composiciones lubricantes para los cilindros de motores diesel marinos con un número total de base más bajo, tal como, por ejemplo, 40. Esto, por consiguiente, crea la necesidad de que los buques lleven tanques para dos lubricantes diferentes.

La patente de EE. UU. n° 4.842.755 describe un lubricante para cilindros de motores diesel marinos que tiene un número de base de al menos 60. La composición incluye un dispersante sin cenizas borado, uno o más compuestos metálicos sobrealcalinizados y un dialquil ditiofosfato de zinc que proporciona de 0,02 a 0,023% en peso (200 a 230 ppm) de zinc (véase la reivindicación 1ª). Los ejemplos específicos muestran que el aumento de la cantidad de zinc por encima de 230 ppm tiene como resultado una pérdida de beneficios de rendimiento en el desgaste de segmentos y camisas.

El documento EP 1 298 189 describe una composición lubricante que comprende un compuesto de Mo, un detergente derivado de agentes tensioactivos de sulfonato y fenato, y un dispersante que contiene boro.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos que tiene un número total de base de al menos 35 o más (ASTM D 2896-01), que es adecuada para ser usada con combustibles tanto de alto como de bajo contenido de azufre.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos que tiene un número total de base de al menos 35 o más (ASTM D 2896-01), que es adecuada para ser usada tanto con combustibles de alto como de bajo contenido de azufre, al tiempo que proporciona el nivel requerido de protección contra el desgaste corrosivo cuando se utiliza con un combustible de alto contenido de azufre.

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos que tiene un número total de base, determinado de acuerdo con ASTM D2896, de al menos 35 o más, y que comprende:

- al menos 40% en peso, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos, de un aceite de viscosidad lubricante,
- al menos un detergente preparado a partir de al menos dos agentes tensioactivos de fenato y sulfonato,
- al menos un dispersante que contiene boro que proporciona al menos 100 ppm de boro, y
- al menos un aditivo anti-desgaste que contiene zinc, preferiblemente dihidrocarbilo ditiofosfato de zinc, que proporciona más de 230 ppm, preferiblemente al menos 250 ppm, de zinc.

Los inventores han encontrado sorprendentemente, teniendo en cuenta las enseñanzas de la patente de EE. UU. n° 4.842.755, que en una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos que incluye un detergente preparado a partir de al menos dos agentes tensioactivos, el uso de más de 230 ppm de zinc proporciona una mayor protección contra el desgaste.

Los inventores también han encontrado que la composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos definida anteriormente proporciona un buen nivel de protección contra el desgaste, incluso para un número total de base bajo, tal como, por ejemplo, 40, cuando se utiliza con un combustible de alto contenido en azufre.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un método de funcionamiento de un motor diesel marino, incluyendo el método la etapa de utilización de la composición lubricante para cilindros de motores diesel

marinos que se ha definido anteriormente, para lubricar el motor.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona el uso de la composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos definida anteriormente para reducir el desgaste en un motor diesel marino.

Aceite de viscosidad lubricante.

- 5 El aceite de viscosidad lubricante (en ocasiones denominado aceite lubricante) puede ser cualquier aceite adecuado para la lubricación de un motor marino. El aceite lubricante puede ser adecuadamente un aceite animal, vegetal o mineral. Adecuadamente, el aceite lubricante es un aceite lubricante derivado del petróleo, tal como una base nafténica, una base paraafínica, o un aceite de base mixta. Alternativamente, el aceite lubricante puede ser un aceite lubricante sintético. Los aceites lubricantes sintéticos adecuados incluyen aceites lubricante sintéticos de éster, los
- 10 cuales aceites incluyen diésteres tales como adipato de dioctilo, sebacato de dioctilo y adipato de tridecilo, o aceites lubricantes de hidrocarburos poliméricos, por ejemplo poliisobuteno líquido y poli-alfa olefinas. Normalmente se emplea un aceite mineral. El aceite lubricante puede comprender generalmente más de 60, típicamente más de 70% en masa de la composición, y típicamente tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 a 40, por ejemplo, de 3 a 15, mm² s⁻¹ y un índice de viscosidad de 80 a 100, por ejemplo de 90 a 95.
- 15 Otra clase de aceites lubricantes son los aceites hidrocrackeados, en los que el proceso de refinación rompe aún más las fracciones media y pesada del destilado en presencia de hidrógeno a altas temperaturas y presiones moderadas. Los aceites hidrocrackeados tienen típicamente una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 a 40, por ejemplo de 3 a 15, mm² s⁻¹ y un índice de viscosidad típicamente en el intervalo de 100 a 110, por ejemplo de 105 a 108.
- 20 El aceite puede incluir "*brightstock*" (aceite pesado refinado o lubricante de gran viscosidad) que se refiere a aceites de base que son extraídos con disolvente, productos desasfaltados a partir de residuo de vacío, que tienen generalmente una viscosidad cinemática a 100 °C de 28 a 36 mm² s⁻¹ y se usan típicamente en una proporción de menos de 40, preferiblemente menos de 30, más preferiblemente menos de 20% en masa, basado en la masa de la composición.
- 25 La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos incluye preferiblemente al menos 50% en peso de aceite de viscosidad lubricante, más preferiblemente al menos 60% en peso de aceite de viscosidad lubricante, incluso más preferiblemente al menos 70% en peso de aceite de viscosidad lubricante, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos.

Detergente que incluye al menos dos agentes tensioactivos.

- 30 Un detergente es un aditivo que reduce la formación de depósitos en el pistón, por ejemplo, depósitos de barniz y laca a alta temperatura, en los motores; tiene propiedades neutralizantes de ácido y es capaz de mantener en suspensión sólidos finamente divididos. Se basa en "jabones" metálicos, es decir sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces denominados agentes tensioactivos.
- 35 El detergente comprende una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o un hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono, para dar un detergente sobrealcalinizado que comprende detergente neutralizado como capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo carbonato).
- 40 El detergente incluye al menos dos agentes tensioactivos, al menos agentes tensioactivos de fenato y de sulfonato. El detergente puede denominarse como detergente complejo/híbrido. El detergente complejo incluye preferiblemente al menos 5% en masa de fenato, más preferiblemente al menos 10% en masa de fenato, basado en la cantidad total de detergente. El detergente complejo incluye preferiblemente al menos 5% en masa de sulfonato, más preferiblemente al menos 8% en masa de sulfonato, basado en la cantidad total de detergente. El detergente incluye también preferiblemente un agente tensioactivo de salicilato. El detergente incluye preferiblemente al menos 5% en masa de salicilato, más preferiblemente al menos 10% en masa de salicilato, basado en la cantidad total de
- 45 detergente. La cantidad de tensioactivo en el detergente complejo puede determinarse utilizando técnicas tales como cromatografía, espectroscopía y/o valoración, bien conocidas por los expertos en la técnica. El detergente también puede incluir otros tensioactivos tales como, por ejemplo, un tiofosfato, un naftenato o un carboxilato soluble en aceite. Los grupos tensioactivos se incorporan durante el proceso de sobrealcalinización. El metal puede ser un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como sodio, potasio, litio, calcio y magnesio. Se prefiere calcio.
- 50 Se describen ejemplos de detergentes complejos en los documentos WO 97/46643, WO 97/46644, WO 97/46645, WO 97/46646 y WO 97/46647.

Preferiblemente, el detergente tiene un TBN en el intervalo de 250 a 500, más preferiblemente de 280 a 480, incluso más preferiblemente de 300 a 450.

- 55 La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos incluye preferiblemente al menos 2% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, más preferiblemente al menos 8% en peso de detergente que incluye al

menos dos agentes tensioactivos, basados en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos.

- 5 El lubricante para cilindros de motores diesel marinos puede incluir también otros detergentes tales como un detergente de fenato de calcio, un detergente de sulfonato de calcio o un detergente de salicilato de calcio. El detergente adicional puede tener un TBN bajo de menos de 50, un TBN medio de 50 a 150 o un TBN alto de más de 150. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos incluye preferiblemente al menos 4% en peso, preferiblemente al menos 6% en peso, de un detergente adicional, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos.

Dispersante.

- 10 La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos incluye al menos un dispersante que proporciona al menos 100 ppm de boro. Un dispersante es un aditivo para una composición lubricante cuya función principal en los lubricantes para cilindros es acelerar la neutralización de ácidos por el sistema detergente.

- 15 Una clase notable de dispersantes son "sin cenizas", lo que significa un material orgánico no metálico que sustancialmente no forma cenizas en la combustión, al contrario que los materiales que contienen metales, y que por tanto son formadores de cenizas. Los dispersantes sin cenizas comprenden un hidrocarburo de cadena larga con una cabeza polar, derivándose la polaridad de la inclusión de, por ejemplo, un átomo de O, P o N. El hidrocarburo es un grupo oleofílico que confiere solubilidad en aceite, que tiene por ejemplo de 40 a 500 átomos de carbono. Por consiguiente, los dispersantes sin cenizas pueden comprender un esqueleto de hidrocarburo polimérico soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con las partículas que se han de dispersar.

- 20 Ejemplos de dispersantes sin cenizas son las succinimidas boradas, por ejemplo anhídrido poliisobuten-succínico borado; y productos de condensación de poliamina que son borados.

La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos incluye preferiblemente al menos 150 ppm, más preferiblemente al menos 200 ppm, de boro, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos.

- 25 Aditivo antidesgaste.

El aditivo antidesgaste proporciona al menos 230 ppm, preferiblemente al menos 250 ppm, de zinc, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos. El aditivo antidesgaste proporciona preferiblemente al menos 275 ppm, más preferiblemente al menos 300 ppm, incluso más preferiblemente al menos 325 ppm, incluso más preferiblemente al menos 350 ppm, incluso más preferiblemente al menos 375 ppm, y lo más preferiblemente al menos 385 ppm, de zinc.

- 30 El aditivo antidesgaste puede prepararse de acuerdo con técnicas conocidas formando en primer lugar un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico (DDPA), normalmente mediante la reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y neutralizando después el DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, se puede hacer un ácido ditiofosfórico haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos que comprenden tanto grupos hidrocarbilo que son enteramente grupos secundarios como grupos hidrocarbilo que son enteramente primarios. Para hacer la sal de zinc, puede usarse cualquier compuesto básico o neutro de zinc, pero lo que se emplea más generalmente son los óxidos, los hidróxidos y los carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.

- 40 Los dihidrocarbilo ditiofosfatos de zinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbilo ditiofosfóricos y pueden ser representados por la fórmula siguiente:



- 45 en la que R y R¹ pueden ser iguales o diferentes radicales hidrocarbilo que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono y que incluyen radicales tales como alquilo, alqueno, arilo, arilalquilo, alcarilo y radicales cicloalifáticos. Grupos preferidos en particular como grupos R y R¹ son los grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Así, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, 1-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilenhexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Con el fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, en R y R¹) en el ácido ditiofosfórico será generalmente 5 o mayor. El dihidrocarbilo ditiofosfato de zinc puede comprender por tanto dialquil ditiofosfatos de cinc.

Antioxidantes.

La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos puede incluir al menos un anti-oxidante. El antioxidante puede ser amínico o fenólico. Como ejemplos de aminas cabe mencionar aminas aromáticas secundarias, tales como las diarilaminas, por ejemplo difenilaminas en donde cada grupo fenilo está sustituido con

alquilo con un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de antioxidantes se pueden mencionar fenoles con impedimento estérico, incluyendo mono-fenoles y bisfenoles.

Preferiblemente, el antioxidante, si está presente, se proporciona en la composición en una cantidad de hasta 3% en masa, basado en la cantidad total de lubricante para cilindros de motores diesel marinos.

- 5 Se pueden proporcionar otros aditivos tales como agentes depresores del punto de vertido, antiespumantes y/o desemulsionantes, si es necesario.

10 Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", como se usan en el presente texto, no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Esto sí que significa, sin embargo, que son, por ejemplo, solubles o establemente dispersables en aceite en una medida suficiente para ejercer el efecto pretendido en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede también permitir la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular, si se desea.

Las composiciones lubricantes de esta invención comprenden componentes individuales definidos (es decir, separados) que pueden o no seguir siendo el mismo químicamente antes y después de la mezcla.

- 15 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos, pero sin limitarse a ellos en modo alguno.

Ejemplos.

20 Se prepararon composiciones lubricantes para cilindros de motores diesel marinos que tienen valores de TBN de 40 o bien de 70. Las composiciones lubricantes comprendían: un detergente de calcio complejo sobrealcalinizado que incluye tensioactivos de fenato y sulfonato; un fenato cálcico que tiene un número de base de 250; un dispersante borado; y un agente anti-desgaste.

25 Las composiciones lubricantes fueron sometidas a la prueba de Bolnes usando un motor Bolnes de cruceta (un motor de 2 tiempos de un solo cilindro, el motor Bolnes 3DNL), calibrado y estabilizado, que opera en un combustible que incluye aproximadamente el 3,5% de azufre. La velocidad del motor Bolnes era 500 rpm con una velocidad de alimentación de lubricante de 1,00 g/kwh. Cada composición lubricante se ensayó durante 96 horas. Las condiciones de prueba se diseñaron para crear el desgaste corrosivo de la camisa del cilindro durante este tiempo. El desgaste se midió en micrómetros en lugares específicos calibrados en la camisa del cilindro. El desgaste promedio registrado se expone a continuación. Cuanto menor es el resultado registrado, tanto menor es el desgaste de la camisa del cilindro.

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Detergente que incluye al menos dos agentes tensioactivos	15,24	12,10	10,80		
Detergente que incluye al menos dos agentes tensioactivos				14,30	7,15
Detergente de fenato cálcico TBN 250	3,34	8,00	10,00	8,02	6,00
Dispersante borado	3,05	3,00			
Dispersante borado			3,00	2,67	2,00
Agente antidesgaste	0,28	1,00	0,50	0,67	0,50
Antioxidante			0,50		
Aceites de base	78,09	75,90	75,20	74,34	84,35
Número de base (ASTM D 2896-01)	70	70	70	70	40
Boro (ppm)	107	105	390	347	260
Zinc (ppm)	216	770	385	516	385
Prueba de Bolnes					
Desgaste de la camisa, promedio	19	10	11	12	12

La tabla anterior muestra claramente que se produce menor desgaste con lubricantes para cilindros de motores diesel marinos que incluyen 385 ppm o más de zinc cuando el detergente se prepara a partir de al menos dos agentes tensioactivos. Es particularmente sorprendente que el ejemplo 5, que tiene un TBN de 40, produce menos desgaste con el combustible de alto contenido en azufre que el ejemplo comparativo 1 que tiene un TBN de 70.

REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos que tiene un número total de base, determinado de acuerdo con ASTM D2896, de al menos 35 o más, y que comprende:
 - al menos 40% en peso de un aceite de viscosidad lubricante,
- 5 • al menos un detergente preparado a partir de al menos dos agentes tensioactivos de fenato y sulfonato,
- al menos un dispersante que contiene boro que proporciona al menos 100 ppm de boro, y
- al menos un aditivo anti-desgaste que contiene zinc, preferiblemente un dihidrocarbilo ditiofosfato de zinc, que proporciona más de 230 ppm, preferiblemente al menos 250 ppm, de zinc.
- 10 2. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según la reivindicación 1ª, en la que el detergente incluye al menos 5% en masa de fenato y al menos 5% en masa de sulfonato, basados en la cantidad total de detergente.
3. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según las reivindicaciones 1ª o 2ª, en la que el detergente incluye además un agente tensioactivo de salicilato, preferiblemente al menos un 5% en masa de salicilato, basado en la cantidad total de detergente.
- 15 4. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el lubricante tiene un número de base de al menos 40, preferiblemente al menos 60.
5. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el dispersante proporciona al menos 150 ppm, preferiblemente al menos 200
20 ppm de boro, basado en la cantidad total de composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos.
6. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aditivo antidesgaste proporciona al menos 275 ppm, preferiblemente al menos 300 ppm, más preferiblemente al menos 325 ppm, incluso más preferiblemente al menos 350 ppm, incluso más preferiblemente al menos 375 ppm, y lo más preferiblemente al menos 385 ppm de zinc.
- 25 7. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el aditivo antidesgaste es una sal soluble en aceite, de un ácido dihidrocarbilo ditiofosfórico representado por la fórmula siguiente:
$$[(RO)(R'O)P(S)S]_2 Zn$$

en la que R y R¹ pueden ser iguales o diferentes radicales hidrocarbilo que contienen de 1 a 18, preferiblemente de 2
30 a 12, átomos de carbono y que incluyen radicales tales como alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y radicales cicloalifáticos.
8. La composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que incluye además un antioxidante amínico o fenólico.
- 35 9. Un método de funcionamiento de un motor diesel marino, que usa preferiblemente un combustible que tiene un contenido de azufre de al menos 3,0%, preferiblemente al menos 3,5%, incluyendo el método la etapa de usar la composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos reivindicada en una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, para lubricar el motor.
- 40 10. Uso de la composición lubricante para cilindros de motores diesel marinos según una cualquiera de las reivindicaciones, preferiblemente con un combustible que tiene un nivel de azufre de al menos 3,0%, preferiblemente al menos 3,5%, para reducir el desgaste en un motor diesel marino.