(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 665 337**

(51) Int. CI.:

C10M 165/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.06.2016 E 16174815 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3112447**

(54) Título: **Paquete de aditivos para lubricación de motores marinos**

(30) Prioridad:

30.06.2015 EP 15174461

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.04.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

ANGONESI, LUCIANA;
WATTS, PETER y
HOUGH, ROBERT

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

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

Paquete de aditivos para lubricación de motores marinos

Campo de la invención

Esta invención se refiere a la lubricación de motores diésel marinos de combustión interna de dos tiempos y de cuatro tiempos, denominándose los primeros habitualmente motores de cruceta y los segundos motores de pistón tubular. Los lubricantes respectivos para estas aplicaciones se conocen habitualmente como lubricantes de cilindros diésel marinos ("MDCL's") y aceites de motor de pistón tubular ("TPEO's").

Antecedentes de la invención

Los motores de cruceta son motores lentos con un intervalo de potencia alto a muy alto. Incluyen dos partes lubricadas por separado: el montaje pistón/cilindro lubricado, con lubricación a toda pérdida, por un aceite altamente viscoso (un MDCL); y el cigüeñal lubricado por un lubricante menos viscoso, denominado habitualmente aceite de sistema.

Los motores de pistón tubular pueden usarse en aplicaciones marinas, de generación de energía y de tracción por raíles, y tienen una velocidad más alta que los motores de cruceta. Se usa un único lubricante (TPEO) para la lubricación del cárter y del cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes principales y de cabeza de biela, el árbol de levas y el mecanismo de válvula, son lubricadas por medio de un sistema de circulación bombeado. Las camisas de los cilindros son lubricadas parcialmente por lubricación por inmersión, y parcialmente por el aceite de los sistemas de circulación, que encuentra su camino hacia la pared del cilindro a través de agujeros en la falda del pistón por la biela y el perno de pistón.

Los lubricantes marinos se formulan rutinariamente con aditivos de detergentes metálicos. Un problema práctico en el uso de detergentes para este fin es que ciertas combinaciones de detergentes de salicilato y de sulfonato exhiben problemas de estabilidad, evidenciados por gel o separación de fases.

El documento US2005/137098 describe concentrados de aditivos que contienen detergentes de sulfonato de calcio sobrealcalinizados y detergentes de salicilato de calcio sobrealcalinizados y composiciones de aceites lubricantes preparadas con estos concentrados de aditivos.

El objetivo de esta invención es reducir o vencer tales problemas.

Compendio de la invención

Se ha encontrado ahora que el uso de aditivos ilustrados por alquilfenoles con puentes de metileno permite vencer el problema anterior.

Así, la presente invención proporciona en un aspecto un paquete de aditivos para una composición de aceite lubricante para motores marinos de dos tiempos o de cuatro tiempos, que comprende menos que 50% en masa de un aceite de viscosidad lubricante; más que 50% en masa de (A) un aditivo detergente de hidroxibenzoato metálico sobrealcalinizado y (B) un aditivo detergente de sulfonato metálico sobrealcalinizado; y (C) un aditivo de condensado de hidrocarbilfenol-aldehído soluble en aceite en una cantidad en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 3 a 6, % en masa; en donde la relación de (A) a (B), expresada como mmol de jabón, está en el intervalo de 90:10 a 10:90, preferiblemente 80:20 a 20:80.

En un segundo aspecto, se proporciona una composición de aceite lubricante para motores marinos de dos tiempos que comprende un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad mayor, mezclado con una cantidad menor del paquete de aditivos definido anteriormente; en donde la composición tiene un TBN de 10 a 120, preferiblemente 40 a 100, usando ASTM D2896, o una composición de aceite lubricante para motores marinos de cuatro tiempos que comprende un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad mayor, mezclado con una cantidad menor del paquete de aditivos definido anteriormente; en donde la composición tiene un TBN de 25 a 60, usando ASTM D2896.

El paquete de aditivos se usa preferiblemente a una tasa de tratamiento de 15 a 30% en masa para producir la composición de dos tiempos, y a una tasa de tratamiento de 10 a 20% en masa para la composición para motor de cuatro tiempos.

La composición de aceite lubricante incluye preferiblemente de 0,15 a 1,5% en masa del aditivo de condensado de hidrocarbilfenol-aldehído soluble en aceite para la composición de dos tiempos, y de 0,1 a 1% en masa del aditivo de condensado de hidrocarbilfenol-aldehído soluble en aceite para el motor de cuatro tiempos.

En aspectos adicionales la presente invención comprende:-

el uso de 1 a 10% en masa del aditivo (C) en un lubricante para cilindros diésel marinos que contiene los aditivos (A) y (B), definidos anteriormente y en la relación anterior, para mejorar la estabilidad de los aditivos (A) y (B) en el

lubricante; y

un método para lubricar un motor diésel marino de cruceta que comprende suministrar una composición del aspecto anterior de la invención al pistón/cilindro del motor durante su funcionamiento.

En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando se usan, tienen los significados atribuidos a continuación:

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

"que comprende", o cualquier palabra similar, especifica la presencia de rasgos, etapas o números enteros o componentes indicados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más otros rasgos, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o palabras similares pueden estar abarcadas dentro de "comprende" o palabras similares, en donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afecten materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

"Hidrocarbilo" significa un sustituyente o grupo (tal como un grupo alquilo) que tiene un átomo de carbono unido directamente al resto de una molécula y un carácter predominantemente hidrocarbonado. Pueden estar presentes heteroátomos, a condición de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada del grupo.

"cantidad mayor" significa 40 o incluso 50% en masa o más de una composición, preferiblemente 60% en masa o más, incluso más preferiblemente 70% en masa o más, y lo más preferiblemente 80% en masa o más;

"cantidad menor" significa menos que 50% en masa de una composición, preferiblemente menos que 40% en masa, incluso más preferiblemente menos que 30% en masa, lo más preferiblemente menos que 20% en masa, y lo más preferiblemente menos que 10% en masa;

"TBN" significa número de base total, medido por ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva, si y cuando se usan:

"contenido de calcio" es como se mide por ASTM 4951;

"contenido de fósforo" es como se mide por ASTM D5185;

"contenido de ceniza sulfatada" es como se mide por ASTM D874;

"contenido de azufre" es como se mide por ASTM D2622;

"KV100" significa viscosidad cinemática a 100ºC, medida por ASTM D445.

También, 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 cualquier reacción tal.

Además, se entiende que cualesquiera límites superior e inferior de cantidades, intervalos y relaciones expuestos en la presente memoria pueden ser combinados independientemente.

Descripción detallada de la invención

Los rasgos de la invención se discutirán ahora en más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante

La composición lubricante contiene una proporción mayor de un aceite de viscosidad lubricante. Tales aceites lubricantes pueden variar en viscosidad desde aceites minerales de destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. De manera general, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40, tal como 3 a 15, mm^2/s, medida a 100ºC, y tiene un índice de viscosidad de 80 a 100, tal como 90 a 95. El aceite lubricante puede comprender más que 60, típicamente más que 70, % en masa de la composición.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p.ej., aceite de ricino, aceite de grasa de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto también sirven como aceites base útiles.

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados sustituidos con halógenos, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p.ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p.ej., dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (p.ej., bifenilos,

terfenilos, polifenoles alquilados); y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileno y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos son ilustrados por polímeros de polioxialquileno preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y de arilo de polímeros de polioxialquileno (p.ej., éter de metil-poliiso-propilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000, o éter de difenilo de polietilenglicol 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 ácidos grasos C_3-C_8 mixtos y diéster de oxoácido C_{13} de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p.ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con diversos alcoholes (p.ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisoctilo, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico 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.

Ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C_5 a C_{12} y polioles y ésteres de polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Aceites a base de silicio tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p.ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster de dietilo de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Pueden usarse aceites no refinados, refinados y re-refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de destilación en retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de destilación; o aceite de éster obtenido directamente de esterificación y usado sin tratamiento adicional son aceites no refinados.

La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API) “Engine Oil Licensing and Certification System”, Industry Services Department, decimocuarta edición, diciembre de 1996, Anexo 1, diciembre de 1998, cataloga los aceites base como sigue:

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

b) aceites base del Grupo II, contienen más que o igual a 90 por ciento de saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre, y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

c) aceites base del Grupo III, contienen más que o igual a 90 por ciento de saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre, y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

d) aceites base del Grupo IV, son polialfaolefinas (PAO).

e) aceites base del Grupo V, incluyen todos los otros aceites base no incluidos en el Grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para el aceite base se tabulan a continuación:

Tabla E-1

PROPIEDAD	MÉTODO 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

La presente invención abarca preferiblemente aquellos de los aceites anteriores que contienen más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre como aceite de viscosidad lubricante, p.ej., Grupo II, III, IV o V. También incluyen aceites base derivados de hidrocarburos sintetizados por el procedimiento de Fischer-Tropsch. En el procedimiento de Fischer-Tropsch, se genera primero gas de síntesis, que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "singas"), y después se convierte en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos requieren típicamente un procesamiento adicional a fin de ser útil como aceite base. Por ejemplo, pueden ser, por métodos conocidos en la técnica, hidroisomerizados; hidrocraqueados e hidroisomerizados; descerados; o hidroisomerizados y descerados. El singas puede prepararse, por ejemplo, a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformación por vapor, en donde el aceite base puede denominarse aceite base gas a líquido ("GTL"); o a partir de gasificación de biomasa, en donde el aceite base puede denominarse aceite base biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"); o a partir de gasificación de carbón, en donde el aceite base puede denominarse aceite base carbón a líquido ("CTL"). La invención, sin embargo, no está limitada al uso de los aceites base mencionados anteriormente; por tanto, puede incluir, por ejemplo, el uso de aceites base del Grupo I y de aceite pesado refinado.

Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 50% en masa o más de dichos aceites base. Puede contener 60, tal como 70, 80 o 90% en masa o más de dicho aceite base o una mezcla del mismo. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo de dicho aceite base o una mezcla del mismo.

Aditivos (A) y (B)

Cada uno de estos es un detergente, que es un aditivo que reduce la formación de depósitos, por ejemplo, depósitos de barniz y laca a alta temperatura, en los motores; tiene propiedades neutralizantes de los ácidos y es capaz de mantener sólidos finamente divididos en suspensión. Está basado en "jabones" metálicos, esto es, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominadas a veces tensioactivos.

Un detergente comprende una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o 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 (p.ej. carbonato).

El detergente es preferiblemente un aditivo de metal alcalino o metal alcalinotérreo tal como una sal de calcio, magnesio, sodio o bario soluble en aceite o dispersable en aceite sobrealcalinizada de un tensioactivo seleccionado de un ácido, en donde la sobrealcalinización es proporcionada por una sal insoluble en aceite del metal, p.ej., carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que es estabilizada en un diluyente oleaginoso por la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal tensioactiva soluble en aceite puede ser el mismo o diferente del del metal de la sal insoluble en aceite. Preferiblemente el metal, ya sea el metal de la sal soluble en aceite o insoluble en aceite, es calcio.

El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menos que 50 mg KOH/g, medio, es decir, 50-150 mg KOH/g, o alto, es decir, por encima de 150 mg KOH/g, determinado por ASTM D2896. Preferiblemente el TBN es medio o alto, es decir, más que 50 TBN. Más preferiblemente, el TBN es al menos 60, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 150, y hasta 500, tal como hasta 350 mg KOH/g, determinado por ASTM D2896.

En el detergente (A), el tensioactivo se selecciona de un ácido hidroxibenzoico, siendo un ejemplo particular un ácido salicílico, y en donde la sal es un salicilato. Los detergentes de salicilato son bien conocidos en la técnica.

En el detergente (B), el tensioactivo se selecciona de un ácido sulfónico, en donde la sal es un sulfonato. Los detergentes de sulfonato también son bien conocidos en la técnica.

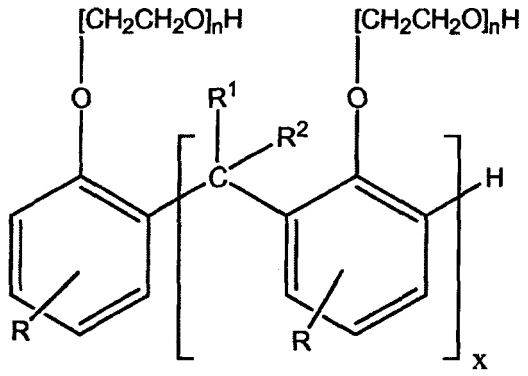
Los detergentes que pueden usarse son los que están sustituidos con hidrocarbilo (tal como alquilo), tales como los conocidos en la técnica.

Como se indicó anteriormente, la relación de (A) a (B), expresada como mmol de jabón, está en el intervalo de 90:10 a 10:90. Como ejemplos del límite superior del intervalo, se puede mencionar 80:20 y 75:25. Como ejemplo del límite inferior del intervalo se puede mencionar 25:75. Dichos límites superior e inferior pueden combinarse independientemente para proporcionar subintervalos.

Aditivo (C): p.ej. alquilfenoles con puentes de metileno (“MBAP’s”)

Estos son conocidos en la técnica, y pueden comprender una mezcla soluble en aceite de condensados de hidrocarbilfenol oxialquilado en donde los grupos oxialquilo preparados a partir de grupos funcionales fenólicos tienen la fórmula $-(R'O)_n$ -donde R’ es un grupo etileno, propileno o butileno; y n es independientemente de 0 a 10; menos que 45, preferiblemente menos que 30, % en moles de los grupos funcionales fenólicos de los condensados son no oxialquilados; y más que 55% en moles de los grupos funcionales fenólicos de los condensados son mono-alquilados.

Tales condensados pueden representarse mediante la siguiente fórmula estructural general:



en donde:

x es 1 a 50, preferiblemente 1 a 40, más preferiblemente 1 a 30;

R^1 y R^2 son H, grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono, o grupos hidrocarbilo que tienen 1 a 12 átomos de carbono y al menos un heteroátomo; y

R es un grupo hidrocarbilo que tiene 9 a 100, preferiblemente 9 a 70, lo más preferiblemente, 9 a 50, átomos de carbono.

El documento EP-A-2 374 866 describe tales condensados en más detalle. Los MBAP’s constituyen una realización de los mismos.

Como se indicó anteriormente, (C) está presente en una cantidad en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 3 a 5, % en masa. Como ejemplos de subintervalos, también se puede mencionar 1 a 7 y 1 a 5% en masa.

Para evitar dudas, se indica que un MBAP usado en esta invención puede estar taponado terminalmente o no taponado terminalmente.

Lubricantes marinos

Lubricante de cilindros diésel marinos (“MDCL”)

Un MDCL puede emplear 10-35, preferiblemente 13-30, lo más preferiblemente 16-24, % en masa de un concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto aceite base. Preferiblemente incluye al menos 50, más preferiblemente al menos 60, incluso más preferiblemente al menos 70, % en masa de aceite de viscosidad lubricante en base a la masa total de MDCL. Preferiblemente, el MDCL tiene un TBN composicional (usando ASTM D2896) de 10-100, tal como 70-100 o 40-100, preferiblemente 60-90, más preferiblemente 70-80.

Las siguientes pueden mencionarse como ejemplos de proporciones típicas de aditivos en un MDCL.

Aditivo	**% en masa de i.a. (Amplio)**	**% en masa de i.a. (Preferido)**
detergente(s)	1-20	3-15
dispersante(s)	0,5-5	1-3
agente(s) antidesgaste	0,1-1,5	0,5-1,3
dispersante de punto de vertido	0,03-1,15	0,05-0,1
aceite base	resto	resto

Aceite de motor de pistón tubular (“TPEO”)

Un TPEO puede emplear 7-35, preferiblemente 10-28, más preferiblemente 12-24, % en masa de un concentrado o paquete de aditivos, siendo el resto aceite base. Preferiblemente, el TPEO tiene un TBN composicional (usando D2896) de 25-60, tal como 25-55.

Las siguientes pueden mencionarse como proporciones típicas de aditivos en un TPEO.

Aditivo	**% en masa de i.a. (Amplio)**	**% en masa de i.a. (Preferido)**
detergente(s)	0,5-12	2-8
dispersante(s)	0,5-5	1-3
agente(s) antidesgaste	0,1-1,5	0,5-1,3
inhibidor de la oxidación	0,2-2	0,5-1,5
inhibidor de la corrosión	0,03-0,15	0,05-0,1
dispersante de punto de vertido	0,03-1,15	0,05-0,1
aceite base	resto	resto

Las expresiones “soluble en aceite” o “dispersable en aceite”, como se emplean en la presente memoria, no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolvibles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite en todas proporciones. Estos sí significan, sin embargo, que son, por ejemplo, solubles o dispersables de manera estable en aceite hasta un punto suficiente para ejercer su efecto pretendido en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede permitir también la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular, si se desea.

Las composiciones lubricantes de esta invención comprenden componentes individuales (es decir, independientes) definidos, que pueden o no permanecer químicamente iguales antes y después de su mezcla.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprendan los aditivos, por los que los aditivos puedan ser añadidos simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del (de los) paquete(s) de aditivo en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezcla, acompañada con calentamiento suave, pero esto no es esencial. El (los) paquete(s) de aditivo se formularán típicamente para contener el (los) aditivo(s) en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el (los) paquete(s) sea/sean combinados con una cantidad predeterminada de lubricante base.

Por tanto, los aditivos pueden mezclarse con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles, junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contengan los ingredientes activos en una cantidad, en base al paquete de aditivos, de, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, lo más preferiblemente de 8 a 60, % en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Las formulaciones finales pueden contener típicamente aproximadamente 5 a 40% en masa del (de los) paquete(s) de aditivo, siendo el resto aceite base.

Ejemplos

La presente invención se ilustra mediante, pero no se limita a, los siguientes ejemplos.

Método de ensayo de la estabilidad

Se mezclaron en diversas proporciones un detergente de salicilato de calcio (índice de basicidad 1,35) y un detergente de sulfonato de calcio (índice de basicidad 22,0) en una única etapa, ayudada por agitadores y placas calientes, a 75ºC durante 30 minutos con 1% de aceite diluyente. Esto proporcionó un conjunto de mezclas.

Cada mezcla resultante se vertió en tubos de estabilidad de vidrio graduados, y se ensayó durante un periodo de 12 semanas a temperatura ambiente y a 60ºC.

Los tubos de estabilidad se inspeccionaron visualmente cada semana en cuanto a, como evidencia de la

inestabilidad del aditivo, formación de gel, separación de fases, cantidad de sedimento que cayó hacia el fondo del tubo, y turbidez.

El ensayo se llevó a cabo sobre mezclas que contenían dodecilfenoxietanol con puente de metileno (un “MBAP” no taponado terminalmente) y sobre mezclas que no lo contenían.

Resultados

RELACIÓN (mmol/mmol): SALICILATO/SULFONATO								
MBAP (% en masa)	**90/10**		**75/25**		**50/50**		**25/75**	
0	OK	12	gel/sep. fases^{n}	3	gel	1	gel	>3
	OK	12	gel/sep. fases^{n}	2	gel	1	gel	3
1	OK	12	OK	12	gel	1	gel	>3
	OK	12	gel/sep. fases^{n}	5	gel	1	gel	2
3	OK	12	OK	12	gel/sep. fases^{n}	3	gel	>3
	OK	12	gel/sep. fases^{n}	7	gel/sep. fases^{n}	6	gel	>3
5	OK	12	OK	12	OK	12	OK	12
	OK	12	OK	12	OK	12	OK	12

Clave:

OK : no se observaron problemas de estabilidad del aditivo

gel/sep. fases^{n} : inestabilidad del aditivo (formación de gel más severa que separación de fases)

números : número de semanas en las que se observó y reportó el comportamiento de estabilidad (primer número, ensayo a temperatura ambiente; segundo número, ensayo a 60ºC)

Los datos anteriores muestran que:

1. a una relación 90/10, no se observaron problemas de estabilidad, incluso en ausencia de MBAP.
2. a una relación 75/25, se observaron problemas en ausencia de MBAP; los ensayos a temperatura ambiente indicaron que no hubieron problemas de estabilidad a 1, 3 y 5% en masa de MBAP; los ensayos a 60ºC indicaron una mejora a 1 y 3% en masa de MBAP y ningún problema a 5% en masa de MBAP.
3. a una relación 50/50, se observaron problemas en ausencia de MBAP y a 1% en masa de MBAP; los ensayos a 3% en masa de MBAP dieron lugar a alguna mejora; los ensayos a 5% en masa de MBAP indicaron que no hubieron problemas de estabilidad tanto a temperatura ambiente como a 60ºC.
4. a una relación 25/75, se observaron problemas sin MBAP; siendo los resultados a temperatura ambiente a 1 y 3% en masa de MBAP peores que los resultados a 60ºC; los ensayos a 5% en masa de MBAP indicaron que no hubieron problemas de estabilidad tanto a temperatura ambiente como a 60ºC.

REIVINDICACIONES

1. Un paquete de aditivos para una composición de aceite lubricante para motores marinos de dos tiempos o de cuatro tiempos, que comprende menos que 50% en masa de un aceite de viscosidad lubricante; más que 50% en masa de (A) un aditivo detergente de hidroxibenzoato metálico sobrealcalinizado y (B) un aditivo detergente de sulfonato metálico sobrealcalinizado; y (C) un aditivo de condensado de hidrocarbilfenol-aldehído soluble en aceite en una cantidad en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 3 a 6, % en masa; en donde la relación de (A) a (B), expresada como mmol de jabón, está en el intervalo de 90:10 a 10:90, preferiblemente 80:20 a 20:80.

2. Una composición de aceite lubricante para motores marinos de dos tiempos, que comprende un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad mayor, y mezclado con una cantidad menor del paquete de aditivos reivindicado en la reivindicación 1; en donde la composición tiene un TBN de 10 a 120, preferiblemente 40 a 100, usando ASTM D2896.

3. Una composición de aceite lubricante para motores marinos de cuatro tiempos, que comprende un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad mayor, y mezclado con una cantidad menor del paquete de aditivos reivindicado en la reivindicación 1; en donde la composición tiene un TBN de 25 a 60, usando ASTM D2896.

4. El paquete de aditivos o la composición de las reivindicaciones 1, 2 o 3, donde (A) es un detergente de salicilato de calcio sobrealcalinizado.

5. El paquete de aditivos o la composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde (B) es un detergente de sulfonato de calcio sobrealcalinizado.

6. El paquete de aditivos o la composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde (C) es un alquilfenol con puente de metileno, cuyos grupos hidroxilo están taponados terminalmente o bien no taponados terminalmente.

7. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la forma de un lubricante para cilindros diésel marinos.

8. El uso de 1 a 10% en masa del aditivo (C), definido en la reivindicación 1 o la reivindicación 6, en un paquete de aditivos para un lubricante diésel marino que contiene los aditivos (A) y (B), definidos en la reivindicación 1 y en la relación de la reivindicación 1, para mejorar la estabilidad de los aditivos (A) y (B) en el lubricante, medida por formación de gel, separación de fases, sedimento o turbidez por inspección visual durante un periodo de 12 semanas a temperatura ambiente y a 60ºC.

9. Un método para lubricar un motor diésel marino de cruceta, que comprende suministrar una composición de cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 al pistón/cilindro del motor durante su funcionamiento.