

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 130**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00 (2006.01)

C10N 40/26 (2006.01)

C10N 30/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2009 PCT/FR2009/000721**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.12.2009 WO09153453**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2009 E 09766015 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 2304006**

54 Título: **Lubricante de cilindros para motor marino de dos tiempos**

30 Prioridad:

18.06.2008 FR 0803396

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

07.12.2018

73 Titular/es:

**TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)
24, Cours Michelet
92800 Puteaux, FR**

72 Inventor/es:

**LANCON, DENIS y
BOURMAUD, JEAN-MARIE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

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

ES 2 693 130 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

Lubricante de cilindros para motor marino de dos tiempos

Campo

5 La presente invención se refiere a un lubricante de cilindros para motor marino de dos tiempos que puede utilizarse tanto con combustibles de alto contenido de azufre como con combustibles de bajo contenido de azufre. Se refiere más particularmente a un lubricante que presenta un poder de neutralización suficiente con respecto al ácido sulfúrico formado durante la combustión de los combustibles de alto contenido de azufre, al tiempo que limita la formación de depósitos durante la utilización de combustibles de bajo contenido de azufre.

Antecedentes tecnológicos de la invención

10 El documento FR2094182 describe lubricantes que contienen un aditivo antioxidante y anticorrosión a base de compuestos polialcoxilados, entre los cuales cabe citar una amina en C18. La cantidad de amina utilizada es muy baja. Se indica también que el carbonato es el compuesto utilizado para aportar la basicidad del lubricante.

15 Los aceites marinos utilizados en los motores de 2 tiempos de baja velocidad con culata, son de dos tipos. Los aceites de cilindros, por un lado, aseguran la lubricación del conjunto pistón-cilindro, y los aceites del sistema, por otro lado, aseguran la lubricación de todas las piezas en movimiento excepto el conjunto pistón-cilindro. En el seno del conjunto pistón-cilindro, los residuos de combustión que contienen gases ácidos están en contacto con el aceite lubricante.

20 Los gases ácidos se forman a partir de la combustión de los combustibles; estos son, en concreto, óxidos de azufre (SO_2 , SO_3), que se hidrolizan después durante el contacto con la humedad presente en los gases de combustión y/o en el aceite. Esta hidrólisis genera ácido sulfuroso (HSO_3) o sulfúrico (H_2SO_4).

Para preservar la superficie de los revestimientos, y evitar un desgaste corrosivo excesivo, estos ácidos deben ser neutralizados, lo que generalmente se efectúa por reacción con los sitios básicos incluidos en el lubricante.

25 La capacidad de neutralización de un aceite se mide por su BN o Número de Base (en inglés, *Base Number*) que caracteriza su basicidad. Se mide según la norma ASTM D-2896 y se expresa en equivalentes en peso de potasa por gramo de aceite o mg de KOH/g. El BN es un criterio clásico que permite ajustar la basicidad de los aceites de cilindros al contenido de azufre del combustible utilizado, para poder neutralizar la totalidad del azufre contenido en el carburante, y susceptible de transformarse en ácido sulfúrico por combustión e hidrólisis.

30 Asimismo, cuanto más alto es el contenido de azufre de un combustible, más elevado debe ser el BN de un aceite marino. Esta es la razón por la que se encuentran en el mercado aceites marinos de BN que varía de 5 a 100 mg de KOH/g. Esta basicidad es aportada por detergentes que están sobrecargados (es decir, que poseen un exceso de base) por sales metálicas insolubles, en concreto carbonatos metálicos. Los detergentes, principalmente de tipo aniónico, son por ejemplo jabones metálicos de tipo salicilato, fenato, sulfonato, carboxilato... que forman micelas donde las partículas de sales metálicas insolubles se mantienen en suspensión. Los detergentes sobrecargados habituales tienen intrínsecamente un BN clásicamente comprendido entre 150 y 700 mg de KOH por gramo de detergente. Se fija su porcentaje máximo en el lubricante en función del nivel de BN que se desee alcanzar.

40 Una parte del BN puede ser aportada, igualmente, por detergentes no sobrecargados o "neutros" de BN típicamente inferior a 150. Sin embargo, no es factible realizar fórmulas de lubricantes de cilindros para motor marino donde todo el BN sea aportado por detergentes "neutros": en efecto, habría que incorporarlos en cantidades bastante importantes, lo que podría deteriorar otras propiedades del lubricante y no sería realista desde un punto de vista económico.

Las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrecargados, por ejemplo carbonato de calcio, contribuyen bastante significativamente al BN de los lubricantes habituales. Se puede considerar que aproximadamente al menos 50 %, típicamente 75 % del BN de los lubricantes de cilindros es aportado, pues, por estas sales insolubles.

45 La parte de detergente propiamente dicha, o jabones metálicos, que se encuentra a la vez en los detergentes neutros y sobrecargados, aporta típicamente el complemento esencial de BN.

Las preocupaciones medioambientales han inducido, en ciertas zonas y en concreto en zonas costeras, exigencias en materia de limitación de la tasa de azufre en los combustibles utilizados por los barcos.

50 Asimismo, la reglamentación MARPOL Anexo 6 (Regulaciones para la prevención de la contaminación del aire procedente de los barcos) de la IMO (Organización Marítima Internacional) ha entrado en vigor en mayo de 2005. Fija un contenido máximo de azufre del 4,5 % m/m de los combustibles pesados, así como la creación de zonas de emisión controlada de óxidos de azufre, denominadas SECA (Áreas de Control de Emisión de SOx). Los barcos que entran en estas zonas deben utilizar combustibles con un contenido máximo de azufre de 1,5 % m/m, o cualquier otro tratamiento alternativo que limite las emisiones de SOx, para respetar los valores especificados. La notación % m/m designa el porcentaje máximo de un compuesto con respecto al peso total de combustible o composición

lubricante en la que este está incluido.

- 5 Más recientemente, el Comité MEPC (Comité para la Protección del Entorno Marino) se reunió en abril de 2008 y ha aprobado proposiciones de enmienda a la reglamentación MARPOL Anexo 6. Estas proposiciones se resumen en la tabla a continuación. Presentan un escenario en el que las limitaciones del contenido máximo de azufre se hacen más severas, con un contenido máximo mundial limitado del 4,5 % m/m al 3,5 % m/m para 2012. Las SECA (Áreas de Control de Emisión de Azufre) se convertirán en las ECA (Áreas de Control de Emisiones) con una disminución complementaria del contenido máximo admisible de azufre del 1,5 % m/m al 1,0 % m/m para 2010 y la incorporación de nuevos límites relacionados con los contenidos de NOx y partículas.

	Reglamentación actual MARPOL Anexo 6	
	Límite general	Límite para las SECA
Contenido máximo de azufre	4,50 % m/m	1,50 % m/m

	Enmiendas a MARPOL Anexo 6 (Reunión MEPC n.º 57 - abril 2008)	
	Límite general	Límite para las SECA
Contenido máximo de azufre	3,5 % m/m para 1/01/2012	1 % m/m para 1/03/2010
	0,5 % m/m para 1/01/2020	0,1 % m/m para 1/01/2015

- 10 Los barcos que efectúan rutas transcontinentales ya están utilizando varios tipos de combustible pesado en función de las limitaciones medioambientales locales, que les permitan optimizar su coste de operación. Esta situación perdurará independientemente del nivel del contenido máximo de azufre admisible en los combustibles.

- 15 Asimismo, la mayor parte de barcos portacontenedores actualmente en construcción prevén la utilización de varias cubetas de aprovisionamiento, para un combustible de "alta mar", con un contenido de azufre elevado, por un lado, y para un combustible "SECA", con un contenido de azufre inferior o igual a 1,5 % m/m, por otro lado.

La transición entre estas dos categorías de combustible puede necesitar la adaptación de las condiciones de operación del motor, en particular la utilización de lubricantes de cilindros apropiados.

Actualmente, en presencia de un combustible de alto contenido de azufre (3,5 % m/m y mayor), se utilizan lubricantes marinos que tienen un BN del orden de 70.

- 20 En presencia de un combustible de bajo contenido de azufre (1,5 % m/m y menor), se utilizan lubricantes marinos que tienen un BN del orden de 40 (este valor se reducirá en el futuro).

En estos dos casos, se alcanza entonces una capacidad de neutralización suficiente porque se alcanza la concentración necesaria en los sitios básicos aportados por los detergentes sobrepasados del lubricante marino, pero es necesario cambiar de lubricante en cada cambio de tipo de combustible.

- 25 Además, cada uno de estos lubricantes tiene límites de utilización resultantes de las siguientes observaciones: la utilización de un lubricante de cilindros de BN 70 en presencia de un combustible de bajo contenido de azufre (1,5 % m/m y menor) y una tasa de engrase fija, crea un exceso importante de sitios básicos (BN fuerte) y un riesgo de desestabilización de las micelas de detergentes sobrepasados no utilizadas que contienen sales metálicas insolubles. Esta desestabilización da como resultado la formación de depósitos de sales metálicas insolubles y que
- 30 tienen una dureza elevada (por ejemplo, carbonato de calcio), principalmente sobre la corona del pistón, y finalmente podría conducir a un riesgo de desgaste excesivo de tipo pulido del revestimiento.

- 35 Como resultado, la optimización de la lubricación de los cilindros de un motor de 2 tiempos de baja velocidad requiere entonces la selección del lubricante con el BN adaptado al combustible y a las condiciones operativas del motor. Esta optimización reduce la flexibilidad de operación del motor y exige una técnica importante del personal a bordo en la definición de las condiciones en las que debe realizarse la transición de un tipo de lubricante a otro.

Con el fin de simplificar las maniobras, sería deseable pues disponer de un lubricante de cilindros único por cada motor marino de dos tiempos que sea pueda utilizarse a la vez con combustibles de alto contenido de azufre y con combustibles de bajo contenido de azufre.

- 40 En particular, existe una necesidad de formulaciones donde el BN sea aportado de manera alternativa a los detergentes sobrepasados, por compuestos que no dan lugar a depósitos metálicos aunque estén presentes en exceso con respecto a la cantidad de ácido sulfúrico a neutralizar.

Descripción de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un aceite lubricante que pueda asegurar una buena lubricación del cilindro del motor marino y que puede soportar también las limitaciones de los combustibles de alto contenido de azufre y las limitaciones de los combustibles de bajo contenido de azufre.

- 5 La presente invención se refiere a formulaciones de lubricantes que tienen un BN suficientemente elevado para neutralizar de forma eficaz el ácido sulfúrico formado durante la utilización de los combustibles de alto contenido de azufre, siendo aportada una parte significativa de dicho BN por especies solubles en el aceite que no dan lugar a depósitos metálicos aunque estas se consuman parcialmente, durante la utilización del combustible de bajo contenido de azufre.
- 10 La presente invención se refiere pues a lubricantes de cilindros que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprenden:
- uno o varios aceites de base lubricante para motor marino,
 - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrepasado por sales metálicas de carbonato, en posible combinación con uno o varios detergentes neutros,
 - una o varias aminas grasas solubles en el aceite que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 150 y 600 miligramos de potasa por gramo, preferiblemente comprendido entre 200 y 500 miligramos de potasa por gramo,
- 20 seleccionándose el porcentaje másico de las aminas grasas con respecto al peso total del lubricante de manera que el BN aportado por estos compuestos represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente al menos 20 miligramos de potasa por gramo, más preferiblemente al menos 30 miligramos de potasa por gramo, aún más preferiblemente al menos 40 miligramos de potasa por gramo, al BN total del dicho lubricante de cilindros y,
- 25 seleccionándose el porcentaje másico de detergentes sobrepasados con respecto al peso total de lubricante de manera que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de como máximo 20 miligramos de potasa por gramo al BN total de dicho lubricante de cilindros,
- comprendiendo la amina grasa al menos una cadena alifática constituida por al menos 16 átomos de carbono.
- El solicitante ha constatado que sería posible formular lubricantes de cilindros donde una parte significativa del BN sea aportada por aminas grasas solubles en el aceite, al tiempo que mantienen el nivel de rendimiento con respecto a las formulaciones clásicas de BN equivalente.
- 30 Los rendimientos en cuestión aquí son, en particular, la capacidad de neutralizar el ácido sulfúrico, medida con ayuda de un ensayo entálpico descrito en los ejemplos posteriores.
- Sin embargo, no es posible suprimir totalmente el aporte de BN por las partículas metálicas insolubles de los detergentes sobrepasados: estas constituyen en efecto a la "reserva final" de la basicidad indispensable cuando se opera con combustibles de alto contenido de azufre (por ejemplo, superior a 3 % m/m, o incluso 3,5 % m/m).
- 35 Estas sales metálicas insolubles tienen, por otra parte, un efecto anti-desgaste favorable pero pequeño, siempre y cuando se mantengan dispersadas en el lubricante en forma de micelas estables.
- Además, se ha constatado que una incorporación de amina de alto contenido induce una disminución significativa de la viscosidad del lubricante, difícilmente compatible con una utilización como lubricante de cilindros. Habrá por tanto un efecto desfavorable sobre la toxicidad de dichos lubricantes.
- 40 El solicitante ha constatado igualmente, de forma sorprendente, que en presencia de un aporte significativo de BN para dichas aminas grasas, un aporte bastante importante (superior a 20 mg de potasa/gramo de lubricante), de BN por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrepasados (típicamente carbonatos metálicos), tendría un efecto desfavorable sobre la capacidad de neutralización de los lubricantes de cilindros.
- 45 O, en los lubricantes de cilindros clásicos de BN 40, formulados para utilizarlos con combustibles de bajo contenido de azufre, el BN aportado por las sales metálicas insolubles típicamente es del orden del 30 mg de potasa por gramo de lubricante.
- Gracias al BN alternativo aportado por las aminas grasas, que no forman depósitos metálicos duros que conduzcan a un desgaste de las piezas, en combinación con detergentes sobrepasados y posiblemente neutros, los lubricantes de cilindros según la presente invención son convenientes a la vez para los combustibles de alto contenido de azufre y para los combustibles de bajo contenido de azufre.
- 50

- 5 En un modo de realización de la invención, el BN alternativo aportado por las aminas grasas solubles en el aceite representa al menos 15 % preferiblemente al menos 30 %, preferentemente al menos 50 % del BN de dicho lubricante de cilindros. O incluso, en concreto para fórmulas de BN del orden de 55, el BN aportado por las aminas grasas solubles en el aceite representa al menos 55 %, o al menos 60 %, o al menos 70 % del BN de dicho lubricante de cilindros.
- Preferiblemente, la presente invención propone un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 40 y 80 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente entre 65 y 75, o incluso preferentemente igual a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante.
- 10 Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención, determinado según la norma ASTM D-2896, está comprendido entre 45 y 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente entre 45 y 55, o incluso preferentemente igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante.
- Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención, determinado según la norma ASTM D-2896, está comprendido entre 54 y 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente igual a 57, o incluso preferentemente igual a 55 miligramos de potasa por gramo de lubricante.
- 15 Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención, determinado según la norma ASTM D-2896, está comprendido entre 40 y 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente igual a 45 miligramos de potasa por gramo de lubricante.
- Según un modo de realización, por razones de coste y de disponibilidad, la o las aminas grasas solubles en aceite se obtienen a partir del aceite de palma, de oliva, araquídico, de colza clásico u oleico, de girasol clásico u oleico, de soja, de algodón, a partir de sebo bovino o de ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico.
- 20 Según un modo de realización, las aminas grasas se seleccionan entre las aminas obtenidas a partir de ácidos grasos que comprenden entre 16 y 18 átomos de carbono.
- Para evitar el fenómeno de gelificación observado en ocasiones para un alto contenido másico de aminas grasas en el lubricante, se preferirá trabajar con aminas grasas que comprenden entre 16 y 22 átomos de carbono.
- 25 Según un modo de realización, las aminas grasas son mono o poliaminas, preferentemente diaminas.
- En un modo preferido, estas son poliaminas que responden a la fórmula general $R-[NH(CH_2)_3]_n-NH_2$, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3, y R representa la cadena grasa de ácidos grasos saturados e insaturados que comprenden al menos 16 átomos de carbono, preferiblemente la cadena grasa del ácido oleico.
- 30 Se preferirán, en particular, diaminas que responden a la fórmula general $R-NH(CH_2)_3NH_2$, donde R representa la cadena grasa de ácidos grasos saturados e insaturados que comprenden al menos 16 átomos de carbono, preferiblemente la cadena grasa del ácido oleico.
- La solicitud tal y como se ha presentado, describe derivados de aminas grasas según la presente invención que son derivados, por ejemplo, de las aminas descritas anteriormente. Estos derivados se seleccionan, por ejemplo, entre las aminas etoxiladas que presentan de 1 a 5 restos de óxido de etileno y oxiaminas.
- 35 En los lubricantes según la presente invención, los detergentes sobrepasados y/o neutros se seleccionan preferiblemente entre carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y detergentes mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.
- Preferentemente, estos son compuestos a base de metales seleccionados del grupo constituido por calcio, magnesio, sodio o bario, preferentemente calcio o magnesio.
- 40 Están sobrepasados por sales metálicas insolubles seleccionadas del grupo de los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente carbonato de calcio.
- Estos detergentes aportan el complemento de BN no proporcionado por las aminas grasas solubles en el aceite, en los lubricantes de cilindros según la invención.
- 45 Según un modo de realización preferida, el porcentaje másico de detergentes sobrepasados con respecto al peso total de lubricantes se selecciona de manera que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución de al menos 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros.
- Según un modo particularmente preferido, el porcentaje másico de detergentes sobrepasados y posiblemente neutros, con respecto al peso total de lubricante, se selecciona de manera que el BN orgánico, aportado por los jabones metálicos detergentes representa una contribución de al menos 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, en los lubricantes de cilindros según la presente invención.
- 50

ES 2 693 130 T3

Preferiblemente, el lubricante según la invención comprende de 50 a 90 % en peso de aceite de base, de 4 a 30 % en peso de al menos un detergente a base de metales alcalinos y alcalinotérreos sobrepasado por sales metálicas de carbonato, en posible combinación con uno o varios detergentes neutros, y de 2 a 40 % en peso de una o varias aminas grasas, tales como las descritas anteriormente.

- 5 Los lubricantes según la invención pueden contener uno o varios aditivos funcionales seleccionados entre aditivos dispersantes, anti-desgaste, aditivos antiespumante, aditivos antioxidantes y/o anticorrosión.

Por ejemplo, pueden contener de 0,01 % a 6 %, preferentemente de 0,1 % a 4 % en masa de uno o varios aditivos anti-desgaste.

Pueden contener igualmente de 0,1 % a 4 %, preferentemente de 0,4 % a 2 % en masa de un aditivo dispersante.

- 10 Los lubricantes de cilindros según la invención tienen preferentemente una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 12,5 y 26,1 cSt (grados SAE 40, 50, 60), preferentemente comprendida entre 16,3 y 21,9 cSt (grado SAE 50).

Según un modo particularmente preferido, los lubricantes de cilindros según la invención tiene una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 18 y 21,5 cSt, preferentemente entre 19 y 21,5 cSt.

- 15 Preferentemente, los lubricantes de cilindros según la invención comprenden de 60 % a 90 %, con respecto al peso total de lubricante, de una mezcla de uno o varios aceites de base, pertenecientes a los Grupos 1 a 5 definidos según la nomenclatura API, preferentemente de los Grupos 1 o 2 según esta misma nomenclatura.

- 20 Esta mezcla de aceites de base puede contener de 10 a 25 % en peso, con respecto al peso total de lubricante, de un aceite de base del grupo I del tipo BSS (residuo de destilación de viscosidad cinemática a 100 °C cercana a 30 mm²/s, típicamente comprendida entre 28 y 32 mm²/s, y de densidad a 15 °C comprendida entre 895 y 915 kg/m³) y de 50 a 70 % en peso, con respecto al peso total de lubricante, de un aceite de base del grupo I de tipo Disolvente Neutro (destilado, de densidad a 15 °C comprendida entre 880 y 900 kg/m³, de viscosidad cinemática a 100 °C cercana a 11 mm²/s para 500 NS, o cercana a 12 mm²/s para 600 NS).

- 25 Según otro modo de realización, en los lubricantes de cilindros según la invención, el o los aceites de base están parcial o totalmente sustituidos por uno o varios polímeros espesantes y/o mejoradores del VI.

Según otro objeto de la invención, se refiere a la utilización del lubricante tal como el descrito anteriormente como lubricante de cilindros único que puede utilizarse con cualquier tipo de combustibles cuyo contenido de azufre sea inferior a 4,5 %, preferiblemente cuyo contenido de azufre esté comprendido entre 0,5 y 4 % m/m.

- 30 Preferiblemente, el lubricante para cilindros único según la invención puede utilizarse a la vez con combustibles con un contenido de azufre inferior a 1,5 % m/m y con combustibles con un contenido de azufre superior a 3 % m/m, o incluso superior al 3,5 % m/m.

Según un modo preferido, el lubricante de cilindros único según la invención puede utilizarse a la vez con combustibles con un contenido de azufre inferior a 1 % m/m y con combustibles con un contenido de azufre superior a 3 % m/m.

- 35 Según otro objeto, la invención se refiere a la utilización de un lubricante tal como el descrito anteriormente para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósitos de sales metálicas insolubles en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de combustible cuyo contenido de azufre sea inferior a 4,5 % m/m.

- 40 La solicitud tal y como se ha presentado describe la utilización de uno o varios compuestos seleccionados entre aminas grasas solubles en el aceite y sus derivados, por ejemplo, aminas grasas y sus derivados descritos anteriormente, para aportar un BN alternativo que no genere los depósitos metálicos duros en los lubricantes de cilindros para motor marino diésel de dos tiempos que tienen un BN, medido según la norma ASTM D-2896, superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

- 45 La solicitud tal y como se ha presentado describe un proceso de fabricación de un lubricante, tal como el descrito anteriormente, en el que las aminas grasas o sus derivados se añaden como compuestos distintos del lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante y que comprende posiblemente uno o varios aditivos funcionales.

- 50 El lubricante descrito en la solicitud tal cual se ha presentado se prepara por dilución de uno o varios concentrados de aditivos para lubricante marino en los que se han incorporado la o las aminas grasas y sus derivados.

La solicitud tal y como se ha presentado describe un concentrado de aditivos, para la preparación de un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente

superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, teniendo dicho concentrado un BN comprendido entre 250 y 300, y comprendiendo una o varias aminas grasas y/o derivados de aminas grasas de BN comprendido entre 150 y 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896, seleccionándose el porcentaje másico de dichas aminas grasas y/o derivados en el concentrado de manera que aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinada según la norma ASTM D-2896 comprendida entre 35 y 270 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

Descripción detallada de la invención

Las aminas grasas y sus derivados como fuente de BN alternativa para detergentes sobrebasados:

Las aminas grasas utilizadas en los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado con monoaminas primarias, secundarias o terciarias, o poliaminas que comprenden una o varias cadenas alifáticas o sus derivados.

Estos compuestos tienen una basicidad intrínseca que les permite ser utilizados como fuente significativa de BN en los lubricantes de cilindros, en sustitución de detergentes, en concreto sobrebasados. El BN intrínseco de las aminas grasas y derivados descritos en la solicitud tal y como se ha presentado, medido según la norma ASTM D-2896, típicamente está comprendido entre 150 y 600 miligramos de potasa por gramo, preferentemente comprendido entre 200 y 500 miligramos de potasa por gramo.

Estos son tensioactivos de tipo catiónico cuya cabeza polar está constituida por un átomo de azufre (y posiblemente por uno o varios átomos de oxígeno para los derivados de tipo oxiamina y aminas etoxiladas) y la parte lipófila por la o las cadenas alifáticas.

Las aminas grasas se obtienen principalmente a partir de ácidos carboxílicos. Estos ácidos se deshidratan en presencia de amoniaco para dar nitrilos, que experimentan entonces una hidrogenación catalítica para conducir a aminas primarias, secundarias o terciarias.

Los ácidos grasos de partida para obtener las aminas grasas son, por ejemplo, ácidos caprílicos, pelargónico, cáprico, undecilénico, laúrico, tridecilénico, mirísticos, pentadecilénico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanocio, behénico, tricosanocio, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, laceroico o ácidos grasos insaturados tales como ácido palmitoleico, oleico, erúcico, nervónico, linoléico, α -linoléico, γ -linoléico, di-homo- γ -linoléico, araquidónico, eicosapentanoico, docosahexanoico.

Los ácidos grasos preferidos son los derivados de la hidrólisis de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales y animales, tales como aceite de copra, de palma, de oliva, araquídico, de colza, de girasol, de soja, de algodón, de lino, de sebo bovino... aceites naturales que pueden haberse modificado genéticamente de modo que enriquezcan su contenido de ciertos ácidos grasos, por ejemplo aceite de colza o de girasol oleico.

Las aminas grasas utilizadas en los lubricantes según la invención se obtienen preferentemente a partir de recursos naturales, vegetales o animales. Los tratamientos que permiten obtener aminas grasas a partir de aceites naturales pueden obtener mezclas de monoaminas primarias, secundarias y terciarias y de poliaminas.

Se puede incorporar, por ejemplo, en los lubricantes según la presente invención, productos que contienen, en proporciones variables, en su totalidad o en parte, compuestos que responden a las siguientes fórmulas:



donde n es un número entero superior o igual a 1 y R es una cadena grasa derivada del ácido o ácidos grasos presentes en el aceite de partida. Una misma mono o poliamina grasa puede contener igualmente varias cadenas grasas derivadas de ácidos grasos diferentes. Se puede utilizar igualmente productos en forma purificada, que contienen mayoritariamente un único tipo de aminas, por ejemplo mayoritariamente diaminas.

Se utilizará por tanto, ventajosamente, un producto constituido por diaminas de fórmula $\text{R-[NH (CH}_2\text{)}_3\text{]}_2\text{-NH}_2$, donde R puede representar una pluralidad de ácidos grasos derivados de una fuente natural, por ejemplo la grasa animal.

Pueden utilizarse igualmente productos purificados. Por ejemplo, se utilizan ventajosamente aminas obtenidas a partir de ácido oleico, en particular diaminas de fórmula $\text{R-[NH (CH}_2\text{)}_3\text{]}_2\text{-NH}_2$ donde R es la cadena grasa del ácido oleico.

Las aminas según la presente invención son solubles en la matriz de aceite para facilitar su incorporación en el lubricante y poder alcanzar más fácilmente las gotitas de ácido que se van a neutralizar, dispersadas en dicha matriz de aceite, de manera que son más eficaces. Asimismo, las aminas grasas de los lubricantes según la presente invención no están en forma de emulsión o de microemulsión, sino bien dispersadas en la matriz de aceite.

- 5 Las aminas grasas según la presente invención son pues aquellas que comprenden, al menos, una cadena alifática constituida por al menos 16 átomos de carbono, preferentemente al menos 18 átomos de carbono.

De modo que se evite el fenómeno de gelificación observado en ocasiones con un elevado contenido másico de aminas grasas en el lubricante, se prefieren en particular las aminas grasas que comprenden entre 16 y 22 átomos de carbono.

- 10 En efecto, el BN de las aminas según la invención está comprendido entre 150 y 600, y siendo número mínimo de puntos de BN aportado por estas aminas de 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, lleva a utilizarlas a contenidos mínimos del orden de 2 % en masa en lubricante, pero que pueden mostrar clásicamente valores del orden del 20 % en masa, por ejemplo para llegar a 40 puntos de BN con una amina de BN 200, o mayor.

Derivados de aminas grasas:

- 15 En los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado, el BN alternativo a los detergentes sobrepasados puede ser aportado por derivados de aminas grasas. Estos derivados son, por ejemplo, aminas etoxiladas, obtenidas por condensación de óxido de etileno con aminas primarias o secundarias, aminóxidos, derivados de la reacción de aminas grasas terciarias con agua oxigenada, o sales de amonio cuaternarias sintetizadas a partir de aminas terciarias.

20 BN de los lubricantes según la presente invención

El BN de los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado es aportado por los detergentes neutros o sobrepasados a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, y por una o varias aminas grasas y/o sus derivados.

- 25 El valor de este BN, medido según la norma ASTM D-2896, puede variar de 5 a 100 mg de KOH/g o mayor. Se elegirá un lubricante cuyo valor de BN está fijado en función de las condiciones de utilización de dichos lubricantes y, en concreto, según el contenido de azufre del combustible utilizado y en asociación con los lubricantes de cilindros.

Los lubricantes según la presente invención están adaptados para una utilización como lubricantes de cilindros, sea cual sea el contenido de azufre del combustible utilizado como combustible en el motor.

- 30 De esta manera, los lubricantes de cilindros para motor marino de dos tiempos según la invención tienen un BN superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40, preferentemente comprendido entre 40 y 80.

Según un modo preferido de realización de la invención, la formulación de lubricante tiene un nivel de BN, medido según la norma ASTM D-2896, adaptado para su utilización con combustibles de alto contenido de azufre que contienen del orden de 4,5 % m/m de azufre, es decir, un BN comprendido entre 65 y 75, o incluso igual a 70.

- 35 Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 45 y 60, preferentemente entre 45 y 55, o incluso igual a 50.

Según un modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 55 y 60, o incluso igual a 57, o incluso igual a 55.

- 40 La parte de BN aportada por las aminas grasas y derivados es de al menos 10 puntos en los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado, preferiblemente de al menos 20 puntos, preferentemente al menos 30 puntos, aun preferentemente de al menos 40 puntos. La parte de BN aportada por una amina grasa en el lubricante (en miligramos de potasa por gramo de lubricante acabado, o incluso "puntos" de BN), se calcula a partir de su BN intrínseco medido según la norma ASTM D-2896 y de su porcentaje másico en el lubricante acabado:

$$BN_{\text{amina lub}} = x \cdot BN_{\text{amina}} / 100$$

- 45 $BN_{\text{amina lub}}$ = contribución de la amina al BN del lubricante acabado

$$x = \% \text{ másico de la amina en el lubricante acabado}$$

$$BN_{\text{amina}} = \text{BN intrínseco de la amina sola (ASTM D-28-96).}$$

- 50 Asimismo, para un lubricante descrito en la solicitud tal y como se ha presentado de BN 70, las aminas grasas y derivados aportan un mínimo de 14 % del BN. Para un lubricante descrito en la solicitud tal y como se ha presentado de BN 55, las aminas grasas y derivados aportan un mínimo de 18 % del BN. Para un lubricante descrito en la

solicitud tal y como se ha presentado de BN 40, las aminas grasas y derivados aportan un mínimo de 25 % del BN.

5 Como estas aminas grasas y sus derivados tienen ellos mismos un BN comprendido entre 100 y 600, preferentemente entre 200 y 400, el porcentaje másico de estos compuestos en los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado es superior a 1,7 % (aporte de 10 puntos de BN con una amina de BN 600), generalmente superior al 2 %.

10 Sin embargo, las aminas grasas no aportan la totalidad del BN a los lubricantes según la presente invención. El solicitante ha constatado que la incorporación de aminas grasas de algo grado induciría una disminución importante de la viscosidad, de tal manera que más allá de un porcentaje máximo de aminas grasas, no es posible formular lubricantes que tengan el grado de viscosidad requerido para la aplicación del lubricante de cilindros, excepto si se incorporan cantidades extremadamente elevadas de aditivos espesantes, lo que conduciría a fórmulas irreales desde un punto de vista económico y que deteriorarían otras propiedades del lubricante.

Por otra parte, la incorporación de aminas de alto grado es susceptible de generar problemas de toxicidad.

15 Para formular lubricantes idóneos a la vez para altos y bajos contenidos de azufre, se elegirá típicamente trabajar a un BN del orden de 55 o 57, o bien 70, que aporta al menos 10 puntos de BN para detergentes sobrepasados. Se aportarán pues, generalmente, como máximo 60 puntos de BN por las aminas grasas, lo que corresponde a un porcentaje másico máximo de aminas grasas del orden del 10, 15, 30 o 40 %, para aminas respectivamente de BN 600, 400, 200 o 150.

20 De forma sorprendente, el solicitante ha constatado igualmente que los lubricantes que combinan un aporte de BN por las aminas y por los detergentes sobrepasados no presentarían una eficacia de neutralización satisfactoria (es decir, del orden de 100 o mayor), que hasta una tasa máxima de BN aportada por las sales metálicas de los detergentes sobrepasados.

Sin quedar ligar a teoría alguna, parece que estos carbonatos metálicos, que constituyen la reserva final de basicidad para una utilización del lubricante de cilindros con altos contenidos de azufre, tienen una cinética de neutralización del ácido sulfúrico más lenta que los jabones metálicos y las aminas.

25 Asimismo, la parte de BN aportada por las sales metálicas de carbonatos provenientes de detergentes sobrepasados es como máximo de 20 puntos (20 miligramos de potasa por gramo de lubricante) en los lubricantes según la presente invención. Esta parte del BN, designada en lo sucesivo como "BN carbonato" o "BN de CaCO_3 " se mide según el método descrito en el ejemplo 1 más adelante.

30 Los aceites convencionales de BN superior o igual a 40, reformulados según la invención sustituyendo las aminas grasas de los detergentes sobrepasados, de manera que estas aportan al menos 10 puntos de BN en el lubricante, preferentemente al menos 30 puntos de BN en el lubricante, permiten prevenir correctamente los problemas de corrosión durante el empleo de combustible de alto contenido de azufre (del orden de 4,5 % m/m).

35 Permiten igualmente una reducción de la formación de depósitos de sales metálicas insolubles que aportan el sobrepasado (por ejemplo CaCO_3) durante la utilización de combustibles de bajo contenido de azufre (1,5 % m/m y menor). Esta reducción está relacionada directamente con la disminución del contenido de detergentes sobrepasados que es posible en la presente configuración de formulación.

Asimismo, los lubricantes según la presente invención y, en particular, aquellos de BN comprendido entre 65 y 75, por ejemplo de BN 70, pueden utilizarse a la vez con combustibles de alto y bajo contenido de azufre.

Los detergentes, sobrepasados o no

40 Los detergentes utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención los conoce bien el experto en la materia.

Los detergentes comúnmente utilizados en la formulación de composiciones lubricantes típicamente son compuestos aniónicos que comprenden una cadena hidrocarbonada lipófila larga y una cabeza hidrófila. El catión asociado típicamente es un catión metálico de un metal alcalino o alcalinotérreo.

45 Los detergentes se seleccionan preferentemente entre las sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, así como sales de fenatos.

Los metales alcalinos o alcalinotérreos son preferentemente calcio, magnesio, sodio o bario.

50 Estas sales metálicas pueden contener el metal en una cantidad aproximadamente estequiométrica. En este caso, se habla de detergentes no sobrepasados o "neutros", aunque estos aportan igualmente una cierta basicidad. Estos detergentes "neutros" tienen típicamente un BN, medido según la norma ASTM D2896, inferior a 150 mg de KOH/g o inferior a 100, o incluso inferior a 80 mg de KOH/g.

Este tipo de detergentes denominados neutros pueden contribuir por su parte al BN de los lubricantes según la

presente invención. Se emplearán, por ejemplo, detergentes neutros de tipo carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, fenatos, naftenatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo de calcio, sodio, magnesio, bario.

5 Cuando el metal está en exceso (en una cantidad superior a la cantidad estequiométrica) se trata de detergentes denominados sobrepasados. Su BN es elevado, superior a 150 mg de KOH/g, típicamente comprendido entre 200 y 700 mg de KOH/g, generalmente comprendido entre 250 y 450 mg de KOH/g.

El metal en exceso que aporta el carácter sobrepasado al detergente está presente en forma de sales metálicas insolubles en el aceite, por ejemplo carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferentemente carbonato.

10 En un mismo detergente sobrepasado, los metales de estas sales insolubles pueden ser los mismos que aquellos detergentes solubles en el aceite, o bien ser diferentes. Se seleccionan preferentemente entre calcio, magnesio, sodio o bario.

Los detergentes sobrepasados están presentes asimismo en forma de micelas compuestas de sales metálicas insolubles, mantenidas en suspensión en la composición lubricante por los detergentes en forma de sales metálicas solubles en el aceite.

15 Estas micelas pueden contener uno o varios tipos de sales metálicas insolubles, estabilizadas por uno o varios tipos de detergentes.

Los detergentes sobrepasados que comprenden un único tipo de sal metálica soluble en detergente generalmente se denominarán según la naturaleza de la cadena hidrófoba de este último detergente.

Así, se denominarán de tipo fenato, salicilato, sulfonato, naftenato según que este detergente sea respectivamente un fenato, salicilato, sulfonato o naftenato.

20 Los detergentes sobrepasados se denominarán de tipo mixto si las micelas comprenden varios tipos de detergentes, diferentes entre ellos por la naturaleza de su cadena hidrófoba.

Para su utilización en las composiciones lubricantes según la presente invención, las sales metálicas solubles en el aceite serán preferentemente fenatos, sulfonatos, salicilatos y detergentes mixtos fenato-sulfonato y/o salicilatos de calcio, magnesio, sodio o bario.

25 Las sales de metales insolubles que aportan el carácter sobrepasado son carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente carbonato de calcio.

Los detergentes sobrepasados utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención serán preferentemente fenatos, sulfonatos, salicilatos y detergentes mixtos fenatos-sulfonatos-salicilatos, sobrepasados con carbonato de calcio.

30 BN aportado por los detergentes en los lubricantes según la invención:

En los lubricantes según la presente invención, una parte del BN es aportada por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrepasados, en particular los carbonatos metálicos.

35 El porcentaje másico de los detergentes sobrepasados con respecto al peso total del lubricante se selecciona también de modo que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de como máximo 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros.

El BN aportado por las sales metálicas de los carbonatos se mide sobre el detergente sobrepasado en solitario y/o sobre el lubricante final, según el método descrito en el ejemplo 1. Típicamente, en un detergente sobrepasado, el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa de 50 a 95 % del BN total del detergente sobrepasado en solitario.

40 Estas sales metálicas insolubles tienen, entre otros, un efecto anti-desgaste favorable porque se mantienen dispersadas en el lubricante en forma de micelas estables, que no es el caso cuando se encuentran en exceso con respecto a la cantidad de ácido sulfúrico a neutralizar durante el servicio.

45 Asimismo, según un modo preferido de la invención, las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrepasados aportan al menos 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante (o incluso 5 "puntos de BN") en los lubricantes según la presente invención, preferentemente al menos 10 puntos de BN.

Entre otros, los detergentes propiamente dichos, que son jabones metálicos de tipo esencialmente fenato, salicilato o sulfonato, contribuyen igualmente al BN de los lubricantes según la presente invención. Esta contribución al BN, designada posteriormente como "BN orgánico", proviene a la vez de detergentes neutros y sobrepasados.

50 Estos jabones metálicos tienen, en cuanto a ellos mismos, un efecto positivo sobre la resistencia térmica de los lubricantes de cilindros. Asimismo, preferentemente, los lubricantes según la presente invención tienen una cierta

parte de su BN aportada por estos jabones metálicos.

Según un modo preferido, el BN orgánico aportado por los jabones metálicos representa una contribución de al menos 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, en los lubricantes de cilindros según la presente invención.

- 5 El BN de los lubricantes según la presente invención, medido según la norma ASTM D2896, comprende al menos 3 componentes distintos:
- el BN aportado por las aminas grasas, determinado en función del BN de las aminas medidas por la norma ASTM D2896 y el porcentaje másico de aminas grasas.
 - 10 - el BN aportado por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrepasados, denominado por extensión "BN carbonato" o "BN de CaCO₃", y medido por el método descrito en el ejemplo 1 a continuación.
 - el BN "orgánico" aportado por los jabones metálicos de los detergentes sobrepasados y posiblemente neutros, y obtenido por diferencia entre el BN total del lubricante y las otras contribuciones.

Los aceites de base.

- 15 En general, los aceites de base utilizados para la formulación de lubricantes según la presente invención pueden ser aceites de origen mineral, sintéticos o vegetales así como sus mezclas.

Los aceites minerales o sintéticos generalmente utilizados en la solicitud pertenecen a una de las clases definidas en la clasificación API, tal como se resume en la siguiente tabla.

	Contenido de Saturados	Contenido de Azufre	Índice de viscosidad
Grupo 1 Aceites minerales	< 90 %	> 0,03 %	80 ≤ VI < 120
Grupo 2 Aceites hidro-craqueados	≥ 90 %	≤ 0,03 %	80 ≤ VI < 120
Grupo 3 Aceites hidro-isomerizados	≥ 90 %	≤ 0,03 %	≥ 120
Grupo 4	PAO		
Grupo 5	Otras bases no incluidas en las bases de los grupos 1 a 4		

- 20 Los aceites minerales del Grupo 1 pueden obtenerse por destilación de compuestos en bruto nafténicos o parafínicos seleccionados tras la purificación de estos destilados por procesos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrot ratamiento o hidrogenación.

Los aceites de los Grupos 2 y 3 se obtienen por procesos de purificación más severos, por ejemplo una combinación entre hidrot ratamiento, hidro craqueo, hidrogenación y desparafinado catalítico.

- 25 Los ejemplos de bases sintéticas del Grupo 4 y 5 incluyen poli-alfa olefinas, polibutilenos, poliisobutenos, alquilbencenos.

Esos aceites de base pueden utilizarse en solitario o mezclados. Un aceite mineral puede combinarse con un aceite sintético.

Los aceites de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos tienen un grado viscosimétrico de SAE-40 a SAE-60, generalmente SAE-50 equivale a una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 16,3 y 21,9 mm²/s.

- 30 Los aceites de grado 40 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 12,5 y 16,3 cSt.

Los aceites de grado 50 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 16,3 y 21,9 cSt.

Los aceites de grado 60 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 21,9 y 26,1 cSt.

- 35 Según los usos de la profesión, se prefiere formular aceites de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos que tienen una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 18 y 21,5, preferentemente entre 19 y 21,5 mm²/s (cSt).

Esta viscosidad puede obtenerse mezclando aditivos y aceites de base que contienen, por ejemplo, bases minerales del Grupo 1 tales como bases de Disolvente Neutro (por ejemplo, de 500 NS o 600 NS) y Brightstock. Puede utilizarse cualquier otra combinación de bases minerales, sintéticas o de origen vegetal que tenga, mezclada con los aditivos, una viscosidad compatible con el grado SAE-50.

- 40 Típicamente, una formulación clásica de lubricante de cilindros para motores diésel marinos de 2 tiempos de baja velocidad es de grado SAE 40 a SAE 60, preferentemente SAE 50 (según la clasificación SAE J300) y comprende al menos 50 % en peso de aceite de base lubricante de origen mineral y/o sintético, adaptado a su utilización en un

motor marino, por ejemplo, de clase API Grupo 1, es decir, obtenido por destilación de compuestos en bruto seleccionados tras la purificación de estos destilados por procesos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrotreamiento o hidrogenación. Su Índice de Viscosidad (VI) está comprendido entre 80 y 120; su contenido de azufre es superior a 0,03 % y su contenido de saturados es inferior a 90 %.

Típicamente, una formulación clásica de lubricante de cilindros para motores diésel marinos de 2 tiempos de baja velocidad contiene de 18 a 25 % en peso, con respecto al peso total de lubricante, de un aceite de base, aceite de base del grupo I del tipo BSS (residuo de destilación, de viscosidad cinemática a 100 °C cercana a 30 mm²/s, típicamente comprendida entre 28 y 32 mm²/s y de densidad a 15 °C comprendida entre 895 y 915 kg/m³) y de 50 a 60 % en peso, con respecto al peso total del lubricante, de un aceite de base del grupo I de tipo 600 NS (destilado, de densidad a 15 °C comprendida entre 880 y 900 kg/m³, de viscosidad cinemática a 100 °C cercana a 12 mm²/s).

Aditivos espesantes:

En los lubricantes según la presente invención, el solicitante ha evidenciado que la introducción de cantidades significativas de aminas grasas (típicamente del orden de 5 al 15 % o incluso superiores a 10 % o incluso del orden del 20 % en masa) tienen como efecto disminuir la viscosidad del lubricante. Asimismo, puede ser necesario, en particular, para los contenidos más elevados de aminas, introducir en los lubricantes según la presente invención polímeros espesantes y/o mejoradores del índice de viscosidad que tengan como efecto aumentar la viscosidad del lubricante. Esto permite formular lubricantes de cilindros de calidad viscosimétrica adaptada a su utilización.

Asimismo, según un modo de realización, en los lubricantes de cilindros según la invención, el o los aceites de base están parcial o totalmente sustituidos por uno o varios aditivos espesantes cuyo papel es aumentar la viscosidad de la composición, tanto en caliente como en frío, o por aditivos que mejoran el índice de viscosidad (VI).

Esos aditivos, lo más frecuentemente, son polímeros de bajo peso molecular, del orden de 2000 a 50000 dalton (Mn).

Podrán seleccionarse entre PIB (del orden de 2000 dalton), poli-acrilatos o poli-metacrilatos (del orden de 30000 dalton), copolímeros de olefina, copolímeros de olefina y de alfa olefinas, EPDM, polibutenos, poli-alfaolefinas de alto peso molecular (viscosidad a 100 °C > 150), copolímeros de estireno-olefina, hidrogenados o no.

En los lubricantes de cilindros según la invención, los polímeros utilizados para sustituir parcial o totalmente uno o varios de los aceites de base son preferentemente los espesantes citados previamente de tipo PIB (por ejemplo, comercializados con el nombre Indopol H2100).

Preferiblemente, estarán presentes a un nivel de 5 a 20 % en peso en los lubricantes de cilindros según la invención, preferentemente entre 8 y 20 % para contenidos de aminas superiores a 15 % en masa.

Aditivos anti-desgaste:

Los lubricantes según la presente invención contienen, a un BN equivalente, una cantidad de detergentes sobrepasados más pequeña que la que está presente en los lubricantes de cilindros clásicos. Asimismo, un lubricante de cilindros de BN 70 contienen normalmente del orden de 25 % en masa de detergentes sobrepasados, junto con los lubricantes de la invención de BN 70, este contenido puede disminuir alrededor de un 15 % o bien ser inferior a 5 %.

O, como se ha mencionado anteriormente, estos compuestos pueden tener un efecto anti-desgaste positivo. Es por esta razón que los lubricantes de cilindros según la invención comprenderán preferentemente aditivos anti-desgaste.

Los aditivos anti-desgaste protegen las superficies en rozamiento por formación de una película protectora adsorbida sobre estas superficies. El que se usa más habitualmente es el di-tiofosfato de zinc o DTPZn. Se encuentran igualmente en esta categoría diversos compuestos fosforados, sulfurados, nitrogenados, clorados y borados.

Existe una gran variedad de aditivos anti-desgaste, pero la categoría más utilizada es la de los aditivos fosfosulfurados como alquiltiofosfatos metálicos, en particular alquiltiofosfatos de zinc y más específicamente dialquiltiofosfatos de zinc o DTPZn. Los compuestos preferidos son de fórmula Zn((SP(S)(OR1)(OR2))₂ donde R1 y R2 son grupos alquilo, que comprenden preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono. El DTPZn está presente típicamente en contenidos del orden de 0,1 a 2 % en peso.

Los fosfatos de aminas, los polisulfuros, en concreto las olefinas sulfuradas, son igualmente aditivos anti-desgaste empelados habitualmente.

También se encuentran habitualmente en las composiciones lubricantes aditivos anti-desgaste y presión extrema de tipo nitrogenado y sulfurado, tales como, por ejemplo, ditiocarbamatos metálicos, en particular ditiocarbamato de molibdeno. Los ésteres de glicerol son igualmente aditivos anti-desgaste. Pueden citarse, por ejemplo, mono, di y trioleatos, monopalmitados y monomiristatos.

Los aditivos anti-desgaste y de presión extrema están presentes en las composiciones para lubricantes a contenidos comprendidos entre 0,01 y 6 %, preferentemente comprendidos entre 0,1 y 4 %.

Según un modo preferido, los lubricantes de cilindros según la presente invención contienen al menos 0,5 % en masa de uno o varios aditivos anti-desgaste.

5 Los anti-desgaste preferidos son de tipo DTPZn.

Aditivos dispersantes.

10 Los dispersantes son aditivos bien conocidos empleados en la formulación de la composición lubricante, en concreto para su aplicación en el campo marino. Su principal papel es mantener en suspensión las partículas presentes inicialmente o que aparecen en la composición lubricante durante el transcurso de su utilización en el motor. Previenen su aglomeración participando en los impedimentos estéricos. Pueden presentar igualmente un efecto sinérgico sobre la neutralización.

Los dispersantes utilizados como aditivos para lubricantes contienen típicamente un grupo polar, asociado a una cadena hidrocarbonada relativamente larga, que contiene generalmente de 50 a 400 átomos de carbono. El grupo polar contiene típicamente, al menos, un elemento de nitrógeno, oxígeno o fósforo.

15 Los compuestos derivados de ácido succínico son dispersantes utilizados particularmente como aditivos de lubricación. Se utilizan en particular succinimidas, obtenidas por condensación de anhídridos succínicos y de aminas, ésteres succínicos obtenidos por condensación de anhídridos succínicos y alcoholes o polioles.

20 Esos compuestos pueden tratarse entonces por diversos compuestos, en concreto azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen boro o zinc para producir, por ejemplo, succinimidas boradas o succinimidas bloqueadas con zinc.

Las bases de Mannich, obtenidos por policondensación de fenoles sustituidos por grupos alquilo, de formaldehído y aminas primarias o secundarias, son igualmente compuestos utilizados como dispersantes en los lubricantes.

Según un modo de realización de la presente invención, se utiliza al menos 0,1 % de un aditivo dispersante. Se podrá utilizar un dispersante de la familia de las PIB succinimidas, por ejemplo boradas o bloqueadas con zinc.

25 Otros aditivos funcionales

30 La formulación de lubricante según la presente invención puede contener igualmente todos aquellos aditivos funcionales adaptados a su utilización, por ejemplo aditivos anti-espuma para contrarrestar el efecto de los detergentes, que pueden ser, por ejemplo, polímeros polares tales como polimetilsiloxanos, poliácridatos, aditivos antioxidantes y/o anticorrosión, por ejemplo detergentes organometálicos o tiadiazoles. Estos lo conoce el experto en la materia. Estos aditivos generalmente están presentes a un contenido en peso de 0,1 a 5 %.

Según la presente invención, las composiciones de lubricantes descritas se refieren a compuestos considerados por separado antes del mezclado, entendiéndose que dichos compuestos pueden conservar o no la misma forma química antes y después del mezclado. Preferiblemente, los lubricantes según la presente invención obtenidos por mezclado de compuestos considerados por separado no están en forma de emulsión ni de microemulsión.

35 Concentrados de aditivos para lubricantes marinos:

Las aminas grasas y derivados contenidos en los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado pueden incorporarse, en concreto, en un lubricante como aditivos distintos. En cualquier caso, las aminas grasas y derivados contenidos en los lubricantes descritos en la solicitud tal y como se ha presentado pueden estar integrados asimismo en un concentrado de aditivo para lubricante marino.

40 Los concentrados clásicos de aditivos para lubricante de cilindros marinos están constituidos generalmente por una mezcla de los constituyentes descritos anteriormente, detergentes, dispersantes, otros aditivos funcionales, aceite de base de pre-dilución, en proporciones que les permiten obtener, después de la dilución, en un aceite de base, lubricantes de cilindros que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante. Esta mezcla contiene generalmente, con respecto al peso total de concentrado, un contenido de detergente superior a 80 %, preferiblemente superior a 90 %, un contenido de aditivo dispersante de 2 a 15 %, preferiblemente de 5 a 10 %, un contenido de otros aditivos funcionales de 0 a 5 %, preferiblemente de 0,1 a 1 %. Los BN de dichos concentrados medidos según la norma ASTM D 2896 generalmente están comprendidos entre 250 y 300 miligramos de potasa por gramo de concentrado, típicamente del orden de 275 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

La solicitud tal y como se ha presentado describe un concentrado de aditivos, para la preparación de lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante,

5 teniendo dicho concentrado un BN comprendido entre 250 y 300 y comprendiendo una o varias aminas grasas y/o derivados de aminas grasas de BN comprendido entre 150 y 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896, seleccionándose el porcentaje másico de dichas aminas grasas y/o derivados en el concentrado de manera que aporten a dicho concentrado una contribución de BN determinada según la norma ASTM D-2896 comprendida entre 35 (14 % de 250) y 270 (90 % de 300) miligramos de potasa por gramo de concentrado.

El porcentaje másico de dichas aminas grasas y/o derivados en el concentrado se selecciona de modo que se aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinada según la norma ASTM D-2896 comprendida entre 60 (25 % de 250) y 225 (75 % de 300) miligramos de potasa por gramo de concentrado.

10 El porcentaje másico de dichas aminas grasas y/o derivados en el concentrado se selecciona de modo que se aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendida entre 135 (55 % de 250) y 225 (75 % de 300) miligramos de potasa por gramo de concentrado.

Las aminas grasas de los concentrados descritos en la solicitud tal y como se ha presentado son aquellas descritas anteriormente y en los ejemplos a continuación como fuente de BN alternativo para los detergentes.

15 Los concentrados descritos en la solicitud tal y como se ha presentado contienen igualmente aceite de base en pequeña cantidad, pero suficiente para facilitar la aplicación de dichos concentrados de aditivos.

Medida del diferencial de rendimiento, entre un lubricante tradicional de referencia y un lubricante según la invención

20 Esta medida se caracteriza por un índice de eficacia de neutralización medido según el método de ensayo entálpico descrito precisamente en los ejemplos y en el que el avance de la reacción exotérmica de neutralización va seguido de la elevación de la temperatura observada cuando dicho lubricante que contiene los sitios básicos se pone en presencia de ácido sulfúrico.

Por supuesto, la presente invención no está limitada a los ejemplos y el modo de realización descritos y representados, sino que es susceptible de numerosas variantes accesibles al experto en la materia.

Ejemplos

25 Ejemplo 1: este ejemplo tiene por objeto describir el método que permite medir la contribución de las sales metálicas insolubles presentes en los detergentes sobrepasados al BN de las composiciones lubricantes que contienen dichos detergentes sobrepasados:

La medida total de la basicidad (es decir, el BN o Número de Base) de los aceites lubricantes acabados o detergentes sobrepasados se realiza por el método de la norma ASTM D2896. Este BN está compuesto por dos formas distintas:

- 30 ▪ BN carbonato, aportado por el sobrepasado del detergente por los carbonatos metálicos, generalmente carbonato de calcio, designado a continuación como "BN_{CaCO3}",
- BN denominado orgánico aportado por el jabón metálico del detergente de tipo esencialmente fenato, salicilato o sulfonato.

35 El BN carbonato, designado a continuación como BN de CaCO₃ se mide, sobre el aceite acabado o los detergentes sobrepasados en solitario, según el modo de operación siguiente. Este tiene como principio atacar el sobrepasado, el carbonato (de calcio), de la muestra por ácido sulfúrico. Este carbonato se transforma en gas carbónico siguiendo la reacción;



Siendo constante el volumen de reactor, la presión aumenta proporcionalmente a la liberación de CO₂.

40 Modo de operación: se pesa, en un recipiente de reacción de 100 ml de volumen, provisto de un tapón en el que se ha adaptado un manómetro diferencial, la cantidad necesaria de producto en el que se va a medir el BN_{CaCO3}, para no sobrepasar el límite de medida del manómetro diferencial, que es de 600 mb de aumento de presión. La cantidad se determina a partir del gráfico de la figura 2, que indica para cada masa de producto (de 1 a 10 gramos, en la parte derecha, de derecha a izquierda en la figura) la presión medida en el manómetro diferencial (que corresponde al aumento de presión debido al desprendimiento de CO₂) en función de la parte de BN_{CaCO3} de la muestra. Si el resultado del BN_{CaCO3} es desconocido, se pesa una cantidad media de producto de aproximadamente 4 g. En cualquier caso, se anota la masa de la muestra (m).

50 El recipiente de reacción puede ser de pírrex, de vidrio, de policarbonato,... o cualquier otro material que favorezca los intercambios térmicos con el medioambiente, de tal manera que la temperatura interna del recipiente se equilibre rápidamente con la del medio ambiente.

Se introduce, en el recipiente de reacción que contiene una pequeña barra magnética, una pequeña cantidad de aceite de base fluido, de tipo 600 NS.

Se introducen aproximadamente 2 ml de ácido sulfúrico concentrado en el recipiente de reacción, prestando atención a no agitar el medio en este estado.

- 5 Se cierra a rosca el conjunto de tapón y manómetro sobre el recipiente de reacción. Los roscados pueden estar engrasados. Se aprieta para obtener una perfecta estanqueidad.

Se pone en marcha la agitación, y se agita el tiempo necesario para que la presión se estabilice, y que la temperatura se equilibre con el medio ambiente. Es suficiente un tiempo de 30 minutos. Se anota el aumento de presión P y la temperatura T°C (σ).

- 10 Se lava el conjunto con un disolvente de tipo heptano.

Método de cálculo

Para calcular la presión se utiliza la fórmula de los gases perfectos.

$$P V = n R T$$

- 15 $P =$ Presión parcial de CO₂ (Pa) (1 Pa = 10⁻² mb)
 $V =$ Volumen del recipiente (m³).
 $R = 8,32$ (J).
 $T = 273 + \sigma$ (°C) = (°K).
 $n =$ número de moles de CO₂ desprendido

$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} \cdot R \cdot T}{V} \cdot 10^{-2}$$

- 20 Cálculo del número de moles de CO₂

$$m \cdot \text{BN carbonato} = \text{mg de KOH equivalente.}$$

$m =$ masa de producto en gramos
 BN carbonato = BN expresado en equivalentes de KOH por 1 g.

$$\frac{m \cdot \text{BN carbonato} \cdot \frac{44}{2 \cdot 56,1}}{1000} = \text{g de CO}_2 \text{ emitido, o bien en número de moles de CO}_2 \text{ emitido}$$

$$\frac{m \cdot \text{BN carbonato} \cdot 44 \cdot 10^{-3}}{44 \cdot 2 \cdot 56,1} = m \cdot \text{BN carbonato} \cdot 0,0089 \cdot 10^{-3}$$

- 25 Fórmula de cálculo de la presión de CO₂ en función del BN carbonato

$$P_{CO_2} = \frac{m \cdot \text{BN carbonato} \cdot 0,0089 \cdot 10^{-3} \cdot R \cdot T \cdot 10^{-2}}{V}$$

Fórmula de cálculo del BN carbonato a partir de la presión de CO₂.

$$\text{BN carbonato} = \frac{P \cdot V}{m \cdot 0,0089 \cdot 10^{-3} \cdot R \cdot T \cdot 10^{-2}}$$

Fijando los valores relacionados con las condiciones de ensayo, se obtiene la fórmula simplificada:

- 30 $P_{CO_2} =$ valor leído en el manómetro diferencial, en mbares = P leído
 $V =$ volumen del recipiente en m³ = 0,0001.
 $R = 8,32$ (J).
 $T = 273 + \sigma$ (°C) = (°K), $\sigma =$ Temperatura ambiente leída.
 $m =$ masa de producto introducida en el recipiente de reacción

$$\text{BN carbonato} = \frac{P \text{ leído} \cdot 0,0001}{m \cdot 0,0089 \cdot 10^{-3} \cdot 8,32 \cdot (273 + \sigma \text{ leído}) \cdot 10^{-2}}$$

- 35

$$\text{BN carbonato} = \frac{P \text{ leído}}{m * 0,0074 * R * (273 * \sigma_{\text{leído}})}$$

El resultado obtenido es el $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ expresado en mg KOH/g.

El BN aportado por los jabones metálicos de los detergentes, también designado como "BN orgánico", se obtiene por diferencia entre el BN total según la norma ASTM D2896 y el $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ así medido.

- 5 Ejemplo 2: este ejemplo tiene por objeto describir el ensayo entálpico que permite medir la eficacia de neutralización de los lubricantes con respecto al ácido sulfúrico.

La disponibilidad o accesibilidad de los sitios básicos incluidos en un lubricante, en concreto un lubricante de cilindros para motor marino de dos tiempos, con respecto a moléculas de ácido, puede cuantificarse mediante un ensayo dinámico de seguimiento de la velocidad o cinética de neutralización.

- 10 Principio:

Las reacciones de neutralización ácido-base generalmente son exotérmicas y, por tanto, puede medirse el desprendimiento de calor obtenido por reacción de ácido sulfúrico sobre los lubricantes que se van a ensayar. Este desprendimiento va seguido de la evolución de la temperatura con el transcurso del tiempo en un reactor adiabático de tipo DEWAR.

- 15 A partir de estas medidas, se puede calcular un índice que cuantifica la eficacia de un lubricante según la presente invención con respecto a un lubricante utilizado como referencia, y para una cantidad de ácido añadida que representa un número fijo de puntos de BN a neutralizar. El BN de los lubricantes a ensayar preferentemente está en exceso con respecto al BN necesario para neutralizar la cantidad de ácido añadida. Para ensayar lubricantes de BN 70, se añadirá también, en los ejemplos que siguen, una cantidad de ácido correspondiente a la neutralización de 55 puntos de BN.

El índice de eficacia se calcula también con respecto al aceite de referencia al cual se le atribuye el valor de 100. Es la relación entre las duraciones de reacción de neutralización de la referencia (S_{ref}) y de la muestra medida (S_{med}):

$$\text{Índice de eficacia de neutralización} = S_{\text{ref}}/S_{\text{med}} \times 100$$

- 25 Los valores de estas duraciones de la reacción de neutralización, que son del orden de algunos segundos, se determinan a partir de curvas de adquisición del aumento de temperatura en función del tiempo durante la reacción de neutralización. (Véase la curva de la figura 1).

La duración S es igual a la diferencia $t_f - t_i$ entre el tiempo a la temperatura de fin de reacción y el tiempo a la temperatura de inicio de reacción.

- 30 El tiempo t_i a la temperatura de inicio de reacción corresponde a la primera elevación de temperatura después de la puesta en marcha de la agitación.

El tiempo t_f a la temperatura final de reacción es aquel a partir del cual la señal de temperatura permanece estable durante una duración superior o igual a la semi-duración de la reacción.

El lubricante es tan eficaz que conduce a cortas duraciones de neutralización y que tienen un índice elevado.

Material utilizado:

- 35 Las geometrías del reactor y del agitador, así como las condiciones operativas se han seleccionado de manera que se pongan en un régimen químico, donde el efecto de las limitaciones difusionales en la fase del aceite es insignificante.

De esta manera, en la configuración de material utilizada, la altura de fluido debe ser igual al diámetro interior del reactor, y la hélice de agitación debe estar situada a aproximadamente 1/3 de la altura de fluido.

- 40 La instalación está constituida por un reactor adiabático de tipo cilíndrico de 300 ml, cuyo diámetro interior es de 52 mm y cuya altura interna es de 185 mm, una varilla de agitación provista de una hélice con palas inclinadas, de 22 mm de diámetro; el diámetro de las palas está comprendido entre 0,3 y 0,5 veces el diámetro del DEWAR, es decir de 15,6 a 26 mm.

- 45 La posición de la hélice es fija a una distancia de aproximadamente 15 mm del fondo del reactor. El sistema de agitación está engranado por un motor de velocidad variable de 10 a 5000 revoluciones por minuto y un sistema de adquisición de la temperatura en función del tiempo.

Este sistema está adaptado a la medida de duraciones de reacción del orden de 5 a 20 segundos y la medida de la elevación de temperatura de varias docenas de grados a partir de una temperatura de aproximadamente 20 °C a 35 °C, preferiblemente aproximadamente 30 °C. La posición del sistema de adquisición de la temperatura en el DEWAR es fija.

- 5 El sistema de agitación se regulará de tal forma que la reacción se produzca en régimen químico: en la configuración del presente experimento, la velocidad de rotación se regula a 2000 revoluciones por minuto, y la posición del sistema es fija.

Por otro lado, el régimen químico de la reacción es igualmente dependiente de la altura de aceite introducida en el DEWAR, que debe ser igual al diámetro de este, y que corresponde al cuadrado de este experimento a una masa de aproximadamente 86 g de lubricante ensayado.

10 Para ensayar los lubricantes de BN 70, se introduce aquí en el reactor la cantidad de ácido correspondiente a la neutralización de 55 puntos de BN.

Se introducen en el reactor 4,13 g de ácido sulfúrico concentrado al 95 % y 85,6 g de lubricante a ensayar, para un lubricante de BN 70.

- 15 Después, se coloca el sistema de agitación en el interior del reactor, de manera que el ácido y el lubricante se mezclen bien y de forma repetible entre dos ensayos, la agitación se pone en marcha con el fin de seguir la reacción en régimen químico. El sistema de adquisición es permanente.

Aplicación del test entálpico - calibrado:

20 Para calcular los índices de eficacia de los lubricantes según la presente invención por el método descrito anteriormente, se ha elegido tomar como referencia el tiempo de reacción de neutralización medido por un aceite de cilindros para motor marino de dos tiempos de BN 70 (medido por la norma ASTM D-2896) que no comprende aminas grasas según la presente invención.

25 Este aceite se obtiene a partir de una base mineral obtenida por mezclado de un destilante de densidad a 15 °C comprendida entre 880 y 900 kg/m³ con un residuo de destilación de densidad comprendida entre 895 y 915 kg/m³ (Brightstock) a una razón destilado/residuo de 3.

A esta base se le añade un concentrado en el que se encuentra un sulfonato de calcio sobrepasado de BN igual a 400 mg KOH/g, un dispersante, un fenato de calcio sobrepasado de BN igual a 250 mg KOH/g. Este aceite está formulado específicamente para tener una capacidad de neutralización suficiente para poder utilizarlo con combustibles de elevado contenido de azufre, en concreto contenidos de azufre superiores a 3 % o incluso 3,5 %.

- 30 El lubricante de referencia contiene 25,50 % en masa de este concentrado. Su BN de 70 está aportado exclusivamente por los detergentes sobrepasados (fenatos y sulfonatos sobrepasados) contenidos en dicho concentrado.

Este lubricante de referencia tiene una viscosidad a 100 °C comprendida entre 18 y 21,5 mm²/s.

35 El tiempo de reacción de neutralización de este aceite (a continuación denominado Href) es de 10,59 segundos y su índice de eficacia de neutralización se fija a 100.

Ejemplo 3: este ejemplo describe, a modo comparativo, la influencia de la contribución del BN aportado por las sales metálicas de carbonato sobre los rendimientos de los aceites de cilindros, en concreto su eficacia de neutralización.

40 En este ejemplo, se utilizan varios aceites de cilindros A, B, C, de BN 70 o una parte del BN es aportada, como en el aceite de referencia, por un concentrado de detergentes sobrepasados, y otra parte es aportada por una mezcla de poliaminas grasas obtenidas a partir de sebo, que contiene principalmente ácidos palmítico, esteárico y oleico. Esta mezcla de amina tiene un BN de 460 mg KOH/g. Está constituida por compuestos de fórmula R[NH-(CH₂)₃]_nNH₂, donde R representa la cadena grasa de los ácidos palmítico, esteárico u oleico, y n es un número entero comprendido entre 0 y 3.

45 La referencia es el aceite de cilindros para motor marino de dos tiempos de BN 70 de referencia, Href en el ejemplo anterior.

La tabla 1 a continuación reagrupa las características de la referencia y de las muestras ensayadas, así como los valores de sus índices de eficacia.

50

	Href	A	B	C
Composición % másico				
Concentrado fenatos + sulfonatos sobrebasados	25,50	21,30	17,10	12,90
(Poli) aminas grasas, BN 460 mg KOH/g, ASTM D2896	0,00	2,50	5,00	7,50
Aceites de base Gr I	74,50	76,20	77,90	79,60
Propiedades				
KV 100 (cSt), ASTMD445	20,5	19,21	18,36	16,51
KV 40 (cSt), ASTMD445	243,7	221,1	208,3	178
BN total (mg KOH/g, ASTM D-2896)	70,1	71	69,4	73,4
Con BN aportado por aminas grasas (mg KOH/g, ASTM D-2896)	0 (0 % de BN)	11,50 (16 %)	23 (33 %)	34,50 (47 %)
Con BN de CaCO ₃ (mg KOH/g)	51,0 (74 % de BN)	42,6 (60 %)	34,2 (49 %)	25,8 (35 %)
Índice de eficacia de neutralización (IE)	100	59	65	76

Tabla 1

Se destaca que el índice de eficacia de neutralización de los lubricantes es netamente inferior a 100, puesto que la contribución de BN aportada por las sales metálicas de carbonato es superior a 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

- 5 Ejemplo 4: este ejemplo según la invención describe la influencia de la contribución del BN aportado por las sales metálicas de carbonato sobre los rendimientos de los aceites de cilindros, en concreto la eficacia de neutralización.

La referencia es el aceite de cilindros para motor marino de dos tiempos de BN 70 de referencia, Href en el ejemplo 1.

- 10 Los aceites G a J comprenden, como fuente de BN alternativa a los detergentes sobrebasados, un compuesto que comprende mayoritariamente una diamina grasa obtenida a partir del ácido oleico, de fórmula $RNH(CH_2)_3NH_2$, donde R representa la cadena grasa del ácido oleico. El BN de este compuesto es de 320 mg KOH/g (Dinoram O).

Los aceites K y L comprenden, como fuente de BN alternativa a los detergentes sobrebasados, un compuesto que comprende mayoritariamente una amina grasa de C16 con naturaleza dimetil-hexadecil-amina. El BN de este compuesto es de 200 mg KOH/g (Genamine 16R).

- 15 Las aminas grasas aportan, en este ejemplo, aproximadamente 40 puntos de BN sobre un total de 70, o bien aproximadamente 57 %. El resto del BN está aportado por detergentes de tipo fenato neutro, fenato sobrebasado y sulfonato sobrebasado.

Se destaca que el índice de eficacia de neutralización de los lubricantes es superior a 100 cuando la contribución del BN aportado por las sales metálicas de carbonato es inferior a 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

- 20 Por otro lado, para compensar la baja viscosidad generada por la introducción de las aminas grasas y para obtener lubricantes conformes a las exigencias de utilización como aceite de cilindros para motor marino diésel de dos tiempos, se ha introducido PIB en las fórmulas.

- 25 Por otra parte, se ha constatado que el aceite G presentaba rendimientos mediocres con respecto a anti-desgaste (como se mide, por ejemplo, en el ensayo de la norma ASTM D2670 realizado en la máquina *FALEX pin & vee block*), comparado con la referencia Href. Se ha buscado, por tanto, compensar esta bajada de rendimiento en el desgaste por adición de un anti-desgaste de tipo DTPZn en los aceites H, I, J, K, L.

- 30 Esta disminución del rendimiento es probablemente debida a la bajada en el contenido en detergentes sobrebasados que, en forma de micelas estables, tiene un efecto positivo anti-desgaste (inversamente, puesto que las micelas se encuentran desestabilizadas, por ejemplo puesto que los detergentes sobrebasados están en exceso con respecto a la cantidad de ácido generado en funcionamiento, hay formación de depósitos metálicos duros que generan un desgaste).

Las características y los rendimientos de los aceites así formulados se reagrupan en la tabla 2. Los aceites H, I, J, K son aceites preferidos según la invención, con un índice de eficacia comparable o superior al de la referencia, y un grado de viscosidad que permite su utilización como lubricante de cilindros.

ES 2 693 130 T3

	Href	G	H	I	J	K	L
Composición % másico							
Fenatos y/o sulfonatos sobrepasados	25,50	4,00	4,00	4,00	11,00	4,00	4,00
Fenatos neutros		9,00	9,00	9,00		9,00	9,00
Diaminas grasas oleicas, BN 320 mg KOH/g, ASTM D2896		12,50	12,50	12,50	12,50		
Genamina 16 R BN 200 mg KOH/g, ASTM D2896						20,00	20,00
Aceites de base Gr I	74,50	73,45	72,95	65,00	66,00	50,55	57,50
PIB Indopol H2100				7,95	8,95	14,90	7,95
DTPZn			0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Dispersante		1,05	1,05	1,05	1,05	1,05	1,05
Propiedades							
KV 100 (cSt), ASTMD445	20,52	21,89	21,47	19,56	20,16	19,83	13,40
KV 40 (cSt), ASTMD445	243,7	250,4	251	197,29	202,50	165,54	99,80
BN total (mg KOH/g, ASTM D-2896)	70,1	70	71	72	70	70	69,6
Con BN aportado por aminas grasas (mg KOH/g, ASTM D-2896)	0 (0 % de BN)	40 (57 %)	39,7 (56 %)	39,7 (57 %)	39,7 (57 %)	39,8 (57 %)	39,8 (57 %)
Con BN de CaCO3 (mg KOH/g)	51,0 (74 % de BN)	16,9 (24 %)	16,9 (24 %)	16,9 (23 %)	16,0 (23 %)	16,9 (24 %)	16,9 (24 %)
Índice de eficacia de neutralización (IE)	100	114	120	117	104	101	118

Tabla 2

REIVINDICACIONES

1. Lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferiblemente superior a 20, preferiblemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante que comprende:
- 5 a) uno o varios de aceite de base lubricantes para motor marino,
- b) al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrepasado por sales metálicas de carbonato, en posible combinación con uno o varios detergentes neutros,
- c) una o varias aminas grasas solubles en el aceite que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 150 y 600 miligramos de potasa por gramo, preferentemente comprendido entre 200 y 500 miligramos de potasa por gramo,
- 10 seleccionándose el porcentaje másico de las aminas grasas con respecto al peso total de lubricante de manera que el BN aportado por estos compuestos representa una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente al menos 20 miligramos de potasa por gramo, preferiblemente al menos 30 miligramos de potasa por gramo, aún más preferentemente al menos 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicho lubricante de cilindros,
- 15 seleccionándose el porcentaje másico de los detergentes sobrepasados con respecto al peso total de lubricante de manera que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de como máximo 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros y,
- la amina grasa comprende al menos una cadena alifática constituida por al menos 16 átomos de carbono.
- 20 2. Lubricante de cilindros según la reivindicación 1 en el que el porcentaje másico de aminas grasas con respecto al peso total de lubricante se selecciona de manera que el BN aportado por estos compuestos representa al menos 15 %, preferiblemente al menos 30 %, preferentemente al menos 50 % del BN de dicho lubricante de cilindros.
3. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 40 y 80 miligramos de potasa por gramo de lubricante.
- 25 4. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que la o las aminas grasas solubles en el aceite se obtienen a partir de aceite de palma, de oliva, araquídico, de colza clásico u oleico, de girasol clásico u oleico, de soja, de algodón a partir de sebo bovino o de ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico.
5. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que la o las aminas grasas solubles en el aceite se obtienen a partir de ácidos grasos que comprenden entre 16 y 18 átomos de carbono.
- 30 6. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que las aminas grasas son poliaminas que responden a la fórmula general $R-[NH(CH_2)_n]_n-NH_2$, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 3 y R representa la cadena grasa de ácidos grasos saturados o insaturados que comprenden al menos 16 átomos de carbono, preferentemente la cadena grasa del ácido oleico.
- 35 7. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en el que las aminas grasas son diaminas que responden a la fórmula general $R-NH-(CH_2)_3-NH_2$, donde R representa la cadena grasa de ácidos grasos saturados o insaturados que comprenden al menos 16 átomos de carbono, preferentemente la cadena grasa del ácido oleico.
8. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en el que los detergentes sobrepasados y/o neutros se seleccionan entre carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes mixtos asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.
- 40 9. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que los detergentes sobrepasados y/o neutros son compuestos a base de metales seleccionados del grupo constituido por calcio, magnesio, sodio o bario, preferentemente calcio o magnesio.
- 45 10. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 en el que los detergentes sobrepasados están sobrepasados por sales insolubles metálicas seleccionadas del grupo de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos.
- 50 11. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en el que el porcentaje másico de los detergentes sobrepasados con respecto al peso total de lubricantes se selecciona de manera que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos de 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros.

ES 2 693 130 T3

- 5 12. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 en el porcentaje másico de los detergentes sobrepasados, y posiblemente neutros, con respecto al peso total del lubricante, se selecciona de manera que el BN orgánico, aportado por los jabones metálicos de los detergentes represente una contribución de al menos 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, en los lubricantes de cilindros según la presente invención.
13. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, cuya viscosidad cinemática medida según la norma ASTM D445 a 100 °C está comprendida entre 12,5 y 26,1 cSt, preferentemente comprendida entre 16,3 y 21,9 cSt.
- 10 14. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 en el que uno o varios aceites de base están parcial o totalmente sustituidos por uno o varios polímeros espesantes y/o mejoradores del VI (Índice de Viscosidad).
- 15 15. Utilización de un lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 como lubricante de cilindros único que puede utilizarse a la vez con combustibles de contenido de azufre inferior a 1,5 % m/m y con combustibles de contenido de azufre superior a 3,5 % m/m.
- 15 16. Utilización de un lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 como lubricante de cilindros único que puede utilizarse a la vez con combustibles de contenido de azufre inferior a 1 % m/m y con combustibles de contenido de azufre superior a 3 % m/m.
- 20 17. Utilización de un lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósitos de sales metálicas insolubles en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de combustible cuyo contenido de azufre sea inferior a 4,5 % m/m.

Figura 1

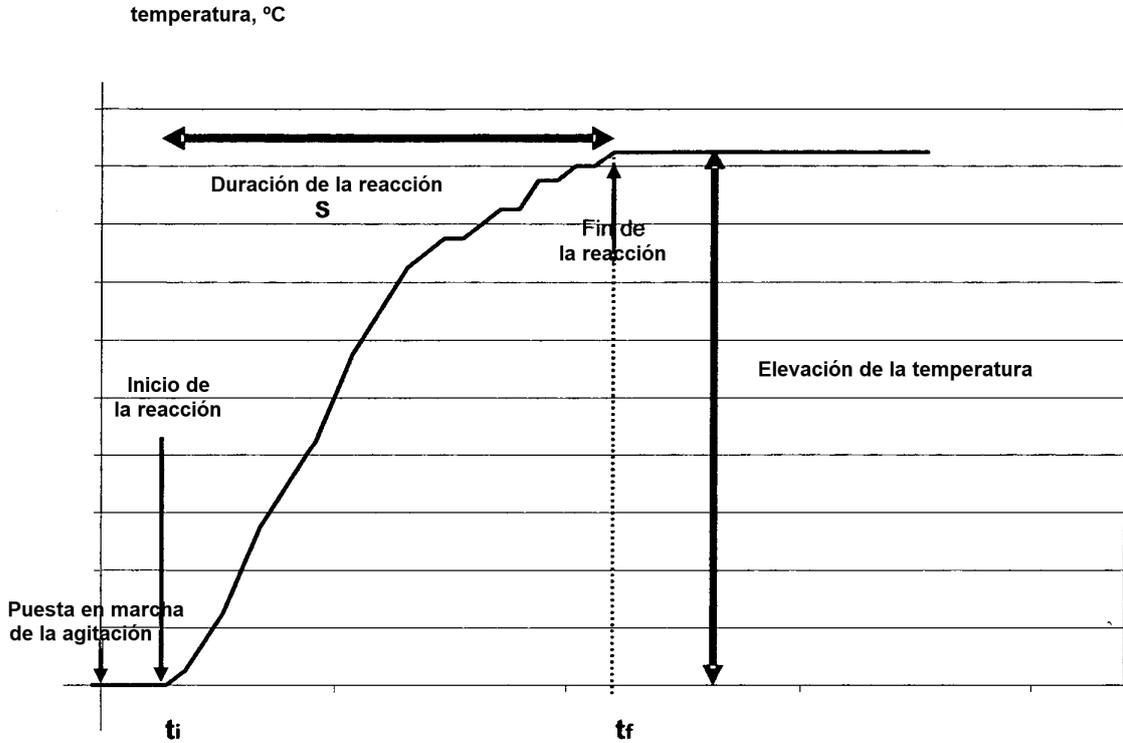


Figura 2

