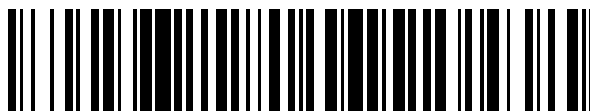


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 430**

51 Int. Cl.:

C10M 163/00 (2006.01)

C10N 30/00 (2006.01)

C10N 40/25 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2014** **E 14158967 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019** **EP 2799529**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

03.05.2013 EP 13166425

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

21.06.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SMYTHE, JOHN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 717 430 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

Lubricación de motor marino

Campo de la invención

5 Esta invención se refiere a la lubricación de motores marinos de combustión interna diésel de 4 tiempos, usualmente denominados motores de pistón tubular. Los lubricantes para ellos se conocen usualmente como aceites de motor de pistón tubular ("TPEO's").

Antecedentes de la invención

10 Los motores de pistón tubular se pueden usar en aplicaciones marinas, de generación de energía y de tracción ferroviaria y tienen una velocidad más alta que los motores de cruceta. Se usa un solo lubricante (TPEO) para la lubricación del cárter y del cilindro. Todas las mayores partes móviles del motor, es decir, los cojinetes principal y de la cabeza, el árbol de levas y el engranaje de la válvula, se lubrican por medio de un sistema de circulación bombeado. Las camisas del cilindro se lubrican parcialmente con lubricación por salpicadura y parcialmente con aceite de los sistemas de circulación que se abren camino hacia la pared del cilindro a través de los orificios en la falda del pistón a través de la biela y el pasador del pistón. Los motores de pistón tubular normalmente incluyen una

15 centrífuga para limpiar el TPEO.

Los dialquilditiofosfatos de cinc ("ZDDP's") son conocidos en la técnica como aditivos para TPEO's para proporcionar resistencia al desgaste para los engranajes y tren de válvulas en motores de pistón tubular. Sin embargo, la presencia de agua puede desestabilizar la molécula de ZDDP que conduce a la pérdida de fósforo, el elemento clave para la provisión de la protección frente al desgaste. Algunos ZDDP's pueden reducir la pérdida de fósforo pero a expensas del rendimiento de desgaste FZG.

20

Un problema en la técnica es por lo tanto proporcionar ZDDP's en TPEO's que constituyen un buen equilibrio entre reducir la pérdida de fósforo en presencia de agua y el rendimiento de desgaste FZG.

25 El documento US 2005/0119140 ha sido citado por la Oficina Europea de Patentes como un documento de la técnica anterior relevante. Describe un método para reducir la formación de depósito en un sistema centrífugo en un motor diésel de pistón tubular. El método incluye las etapas de lubricar el motor diésel de pistón tubular con una composición lubricante que tiene un número base total de más de 40 mg de KOH/g, que incluye por lo menos 40% en masa de un aceite de viscosidad lubricante; por lo menos un detergente y por lo menos 1,5% en masa de fenol, basado en la cantidad total de composición lubricante.

Sumario de la invención

30 Ahora se encuentra que el uso de ZDDP's de longitud de cadena de grupo alquilo específica en un TPEO permite que se resuelva el problema anterior.

De este modo, la presente invención proporciona el uso de componente (A) en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular para lubricación de un motor de combustión interna diésel marino de 4 tiempos, para controlar la pérdida de fósforo de la composición de aceite en presencia de agua, en la que el componente (A) es un

35 componente aditivo de sal de ácido ditiofosfórico y metal soluble en agua, en una cantidad menor, componente que comprende 50% en moles o más de un dialquilditiofosfato de cinc en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo de C₆ primario.

La presente invención también proporciona el uso como se define anteriormente para controlar la pérdida de fósforo de la composición de aceite en presencia de agua y para reducir el desgaste.

40 En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, siempre y cuando se usen, tienen los significados que se les atribuyen a continuación:

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

"que comprende" o cualquier palabra relacionada especifica la presencia de características, etapas o números enteros o componentes establecidos, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, etapas, números enteros, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o los cognados pueden estar incluidas en "comprende" o cognados, en la que "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

45

"cantidad mayor" quiere decir 50% en masa o más, preferentemente 60% en masa o más, incluso más preferentemente 60% en masa o más, de una composición;

50

"cantidad menor" quiere decir menos del 50% en masa, preferentemente menos del 40% en masa, incluso más preferentemente menos del 30% en masa, de una composición;

"TBN" quiere decir número base total como se mide por la ASTM D2896.

Además en esta memoria descriptiva, siempre y cuando se use:

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

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

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

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

"KV100" quiere decir viscosidad cinemática a 100°C como se mide por la ASTM D445.

10 Además, se entenderá que diversos componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquier reacción de este tipo.

Además, se entiende que cualquier límite superior e inferior de cantidad, intervalo y relación establecidos en este documento se pueden combinar independientemente.

Descripción detallada de la invención

Las características de la invención se discutirán ahora con más detalle a continuación.

15 Composición del aceite lubricante del motor marino de pistón tubular ("TPEO")

Un TPEO puede emplear 7-35, preferentemente 10-28, más preferentemente 12-24% en masa de un paquete de concentrado o aditivos, siendo el resto material base (aceite de viscosidad lubricante). Preferentemente, el TPEO tiene un TBN de composición (usando la D2896) de 20-60, preferentemente 25 o 30-55.

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

Aditivo	% en masa de a.i. (Amplio)	% en masa de a.i. (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 oxidación	0,2-2	0,5-1,5
inhibidor de óxido	0,03-0,15	0,05-0,1
dispersante de punto de fluidez	0,03-1,15	0,05-0,1
material base	el resto	el resto

20

25 Cuando se emplea una pluralidad de aditivos, puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos que comprenden los aditivos, por lo que se pueden añadir varios aditivos simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del (de los) paquete (s) de aditivos en el aceite lubricante puede ser facilitada por disolventes y por mezcla acompañada de un calentamiento suave, pero esto no es esencial. El (los) paquete (s) de aditivos 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 deseada en la formulación final cuando el (los) paquete (s) de aditivos se combina (n) con una cantidad predeterminada de lubricante base. De este modo, los aditivos según la presente invención se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivo que contienen ingredientes activos.

30

Componente aditivo (A)

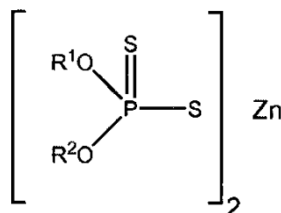
El componente aditivo (A) puede comprender una sal de dihidrocarbilditiofosfato de metal en la que el metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel, cobre, o, preferentemente, cinc.

35

Las sales de dihidrocarbilditiofosfato de metal se pueden preparar según técnicas conocidas formando primero un ácido dihidrocarbilditiofosfórico (DDPA), usualmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y a

continuación neutralizando el DDPA formado con un compuesto metálico. Por ejemplo, un ácido ditionfosfórico se puede preparar haciendo reaccionar mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditionfosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo en uno son totalmente de carácter secundario y los grupos hidrocarbilo en los otros son totalmente de carácter primario. Para prepara la sal metálica, se podría usar cualquier compuesto metálico básico o neutro pero lo más generalmente se emplean los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de metal debido al uso de un exceso del compuesto metálico básico en la reacción de neutralización.

Por lo menos 50% en moles de componente (A) es un alquilditionfosfato de cinc en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo primario de C₆ y puede estar representado por la siguiente fórmula:



en la que R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo primarios que contienen 6 átomos de carbono, tal como n-hexilo.

Preferentemente, por lo menos 60, por lo menos 70, por lo menos 80, o por lo menos 90% en moles de componente (A) es el dialquilditionfosfato de cinc. Más preferentemente, todo el componente (A) es el dialquilditionfosfato de cinc.

Preferentemente, (A) constituye 0,1-1,5, tal como 0,5-1,3% en masa del TPEO.

Detergente metálico (B)

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

Un detergente comprende una cabeza polar con una larga cola hidrófoba. Se incluyen grandes cantidades de una base metálica haciendo reaccionar un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono para dar un detergente sobrecarregado que comprende detergente neutralizado como la capa exterior de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato).

El detergente es preferentemente un aditivo de metal alcalino o de metal alcalinotérreo, tal como una sal de calcio, magnesio, sodio o bario, soluble en aceite o dispersable en aceite, sobrecarregada, de un agente tensioactivo seleccionado de fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en el que la sobrecarregación es proporcionada por una sal insoluble en aceite del metal, por ejemplo, carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que se estabiliza con la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal tensioactiva soluble en aceite puede ser igual o diferente del metal de la sal insoluble en aceite. Preferentemente, 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 de 50 mg de KOH/g; medio, es decir, 50-150 mg de KOH/g; o alto, es decir, más de 150 mg de KOH/g, como se determina por la ASTM D2896. Preferentemente, el TBN es medio o alto, es decir, TBN de más de 50. Más preferentemente, el TBN es por lo menos 60, más preferentemente por lo menos 100, más preferentemente por lo menos 150, y hasta 500, tal como hasta 350 mg de KOH/g, como se determina por la ASTM D2896.

Preferentemente, el componente (B) comprende una sal de hidroxilbenzoato sustituido con hidrocarbilo de alcalinotérreo tal como una sal de alquilsalicilato de calcio.

Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", como se usan aquí, no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite en todas las proporciones. Sin embargo, esto quiere decir que son, por ejemplo, solubles o establemente dispersables en aceite en una medida suficiente para ejercer su efecto deseado en el medio en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles más altos de un aditivo en particular, si se desea.

Las composiciones lubricantes de esta invención comprenden componentes individuales definidos (es decir, separados) que pueden o no ser los mismos químicamente antes y después de la mezcla.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivo que comprenden

los aditivos, por lo que los aditivos se pueden añadir 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 se puede facilitar por los disolventes y por la mezcla acompañada de calentamiento suave, pero este 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 deseada en la formulación final cuando el (los) paquete (s) de aditivo se combina (n) con una cantidad predeterminada de lubricante base.

De este modo, los aditivos se pueden mezclar con pequeñas cantidades de aceite base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivo que contienen ingredientes activos en una cantidad, basada en el paquete de aditivo, por ejemplo, de 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, lo más preferentemente de 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite base.

Aceite de viscosidad lubricante (C)

Los aceites lubricantes pueden variar en viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm²/s, como se mide a 100°C.

Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquido y aceites minerales hidrofinaados, tratados con disolvente o tratados con ácido de los tipos parafínico, nafténico y mixtos parafínico-nafténico. 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 halógeno tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquibencenos (por ejemplo, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil-éteres alquilados y difenilsulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos en los que los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados por polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los alquil- y aril-éteres de polímeros de polioxilalquileo (por ejemplo, metilpoliisopropilenglicol-éter que tiene un peso molecular de 1.000 o éter difenílico de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y poli-carboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, mezcla de ésteres de ácido graso de C₃-C₈ y diéster de oxoácido de C₁₃ de tetraetilenglicol.

Otra clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alqueniilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dímero, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alqueniilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoeter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de tales ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, el diester 2-etilhexílico del ácido linoleico dímero, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen aquellos hechos de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂ y polialcoholes y ésteres de polialcohol tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

Los aceites basados en silicio, tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxi-silicona 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-butyl-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 (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

Los aceites no refinados, refinados y re-refinados se pueden usar en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son aquellos que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética sin un tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de las operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de la destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite sin refinar. Los aceites refinados son similares a los aceites sin refinar, excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Las personas expertas en la técnica conocen muchas de tales técnicas de purificación, tales como la destilación, la extracción con disolvente, la extracción con ácido o base, la filtración y la percolación. Los aceites re-refinados se obtienen mediante procesos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero comienzan con el aceite que ya se ha usado en servicio. Tales aceites re-refinados también se conocen como

aceites recuperados o reprocesados y a menudo están sometidos a técnicas que usan un procesado adicional para retirar los aditivos agotados y los productos de descomposición del aceite.

La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API, del inglés American Petroleum Institute) "Engine Oil Licensing and Certification Systems", Industry Services Department, decimocuarta edición, diciembre de 1996, Addendum 1, diciembre de 1998 categoriza los materiales base de la siguiente manera:

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

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

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

d) Los materiales base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

e) Los materiales base del Grupo V incluyen todas los demás materiales base no incluidos en el Grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para el material base, se tabulan a continuación:

PROPIEDAD	MÉTODO DE ENSAYO
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azúfre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

Como ejemplos de los aceites anteriores, se pueden mencionar los aceites del Grupo I y del Grupo II. Además, se pueden mencionar aquellos de los aceites anteriores que contienen igual o más de 90% de saturados e igual o menos de 0,03% de azufre como aceite de viscosidad lubricante, por ejemplo, Grupo II, III, IV o V. También incluyen materiales base derivados de hidrocarburos sintetizados por el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, se genera primero el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "syngas") y a continuación se convierte en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos típicamente requieren un procesado adicional para ser útiles como un aceite base. Por ejemplo, se pueden, por métodos conocidos en la técnica, hidroisomerizar; hidrocrackear e hidroisomerizar; desparafinar o hidroisomerizar y desparafinar. El gas de síntesis puede, por ejemplo, estar hecho de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos mediante reformado con vapor de agua, cuando el material base se puede denominar aceite base de gas a líquido ("GTL"); o de la gasificación de biomasa, cuando el material base se puede denominar aceite base de biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"); o de la gasificación de carbón, cuando el material base se puede denominar aceite base de carbón a líquido ("CTL").

Preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 50% en masa o más de dichos materiales base. Puede contener 60, tal como 70, 80 o 90% en masa o más de dicho material base o una mezcla de los mismos. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente la totalidad de dicho material base o una de sus mezclas.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados de aditivo que comprenden aditivos, por lo que los aditivos (A) y (B) se pueden añadir simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar el TPEO.

Las formulaciones finales como aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente 30, preferentemente de 10 a 28, más preferentemente de 12 a 24% en masa del (de los) paquete (s) de aditivo, siendo el resto el aceite de viscosidad lubricante. El aceite de motor de pistón tubular puede tener un TBN composicional (usando la ASTM D2896) de 20 a 60, tal como, de 30 a 55. Por ejemplo, puede ser de 40 a 55 o de 35 a 50. Cuando el TBN es alto, por ejemplo 45-55, la concentración de (A) puede ser más alta. Cuando el TBN es alto, por ejemplo de 30 a por

debajo de 45, la concentración de (A) puede ser más baja.

El porcentaje de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 1 a 2,5, preferentemente de 2 a 20, más preferentemente de 5 a 18% en masa.

Co-aditivos

- 5 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes y adicionales a (A) y (B). Tales aditivos adicionales, por ejemplo, pueden incluir dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, y otros agentes antidesgaste tales como antioxidantes y desemulsionantes

Ejemplos

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

10 TPEO'S

Se formuló un conjunto de TPEO's que contiene cada uno los mismos detergentes en las mismas proporciones y que tienen un TBN de alrededor de 40. Los TPEO's diferían unos de otros únicamente en contener diferentes dialquilditiofosfatos de cinc (ZDDP's) en las proporciones indicadas en las tablas de resultados a continuación. Cada TPEO contenía, como resto, una cantidad mayor de un aceite del Grupo II de viscosidad lubricante (Jurong 500N).

15 Ensayos y resultados

- 20 Cada TPEO se ensayó para determinar la pérdida de fósforo en un ensayo de centrifuga, y para determinar el rendimiento de desgaste en un ensayo FZG. El ensayo de centrifuga se efectuó en una centrifuga Alfa Lavel MAB103B 2.0. El TPEO se contaminó con una cantidad fijada de agua y a continuación se cicló por medio de la centrifuga. Se tomaron muestras del TPEO a intervalos regulares y se analizaron por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP) para determinar el nivel de fósforo que quedaba en el aceite. El ensayo FZG es un estándar de la industria identificado de diversas maneras con los códigos CEC L-07-A-95, ASTM D5182 e ISO 14635-1:2000.

Tabla 1 (Ensayo de pérdida de fósforo)

ZDDP / % en masa	Inicial	5	10	20	25	50	90
A C ₄ /C ₅ 0,50	0,0472	0,0167	0,0166	0,0162	0,0165	0,0161	0,0151
B C ₈ /C ₄ /C ₅ 0,50	0,0436	0,0147	0,0147	0,0154	0,0157	0,0158	0,016
C C ₈ primario 0,57	0,0508	0,0433	0,0435	0,0479	0,0473	0,0514	0,05
1 C ₆ primario 0,59	0,0436	0,0368	0,033	0,0326	0,0334	0,0374	0,0377

- 25 La identidad de los grupos alquilo en cada ZDDP se indica en la columna ZDDP / % en masa.

Los resultados se dan, como % en masa de P, al comienzo ("Inicial") y después del número indicado de minutos. Un % en peso de P más alto indica un rendimiento superior. El TPEO de la invención (Ejemplo 1) es mejor que los Ejemplos A y B de TPEO de comparación pero inferior al Ejemplo C de TPEO de comparación.

Tabla 2 (Ensayo de desgaste)

ZDDP / % en masa	FZG
A C ₄ /C ₅ 0,50	10
B C ₈ /C ₄ /C ₅ 0,50	11
C C ₈ primario 0,57	8
1 C ₆ primario 0,59	11

Un valor de FZG más alto indica un rendimiento superior. De este modo, el TPEO de la invención (Ejemplo 1) exhibe rendimiento de desgaste que es comparable con el de los Ejemplos A y B de TPEO de comparación y es mejor que el del Ejemplo C de TPEO de comparación.

- 5 Considerando las Tablas 1 y 2 conjuntamente, la mejor combinación de pérdida de P y rendimiento de desgaste se proporciona por el TPEO de la invención (es decir, el Ejemplo 1).

REIVINDICACIONES

1. El uso de componente (A) en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular para lubricación de un motor marino de combustión interna diésel de 4 tiempos, para controlar la pérdida del P de la composición de aceite en presencia de agua, en el que el componente (A) es un componente aditivo de sal de ácido ditiofosfórico y metal soluble en aceite, en una cantidad menor, componente que comprende 50% en moles o más de un dialquilditiofosfato de cinc en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo primario de C₆.
5
2. El uso según la reivindicación 1 para controlar la pérdida de fósforo de la composición de aceite en presencia de agua y para reducir el desgaste.
3. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular tiene un TBN en el intervalo de 20 a 60 como se mide por la ASTM D2896, preferentemente de 30 a 55, y comprende o se prepara mezclando:
10
(B) un componente aditivo detergente de metal sobrebasificado soluble en aceite, en una menor cantidad; con
(C) un aceite de viscosidad lubricante en una mayor cantidad.
4. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el componente (A) consiste en dialquilditiofosfato de cinc.
15
5. El uso según la reivindicación 3, en el que el componente (B) comprende una sal de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo y metal alcalinotérreo.
6. El uso según la reivindicación 5, en el que la sal de hidroxibenzoato es una sal de alquilsalicilato de calcio.
7. El uso según la reivindicación 3, en el que el aceite de viscosidad lubricante comprende 50% en masa o más de un material base que contiene igual o más de 90% de saturados e igual o menos de 0,03% de azufre.
20
8. El uso de la reivindicación 7, en el que el material base es un material base del Grupo I o Grupo II.