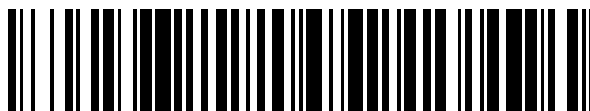


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 833**

51 Int. Cl.:

C10M 159/20 (2006.01)

C10M 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.04.2012 PCT/EP2012/056812**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12140215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2012 E 12714700 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2697344**

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

30 Prioridad:

14.04.2011 FR 1153276

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

04.07.2019

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)

24, Cours Michelet

92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

LANCON, DENIS y

DOYEN, VALÉRIE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 833 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 cilindro para motor marino de dos tiempos

Campo

- 5 La presente invención se refiere a un lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos utilizable a la vez con fueloil de alto contenido de azufre y fueloil de bajo contenido de azufre. Se refiere muy particularmente a un lubricante que presenta un poder de neutralización suficiente frente al ácido sulfúrico formado durante la combustión de fueloil de alto contenido de azufre, a la vez que limita la formación de depósitos durante la utilización de fueloil de bajo contenido de azufre.

Antecedentes tecnológicos de la invención

- 10 Los aceites marinos utilizados en los motores de 2 tiempos lentos de cruceta, son de dos tipos. Por una parte, los aceites de cilindro, que aseguran la lubricación del conjunto pistón-cilindro, y por otra parte, los aceites de sistema, que aseguran la lubricación de todas las partes en movimiento fuera del conjunto pistón-cilindro. En el seno del conjunto pistón-cilindro, los residuos de combustión que contienen los gases ácidos están en contacto con el aceite lubricante.

- 15 Los gases ácidos se forman a partir de la combustión del fueloil; principalmente son óxidos de azufre (SO_2 , SO_3), que se hidrolizan a continuación 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, se deben neutralizar estos ácidos, lo que se efectúa generalmente por reacción con los sitios básicos incluidos en el lubricante.

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

- 25 Así, cuanto mayor es el contenido de azufre de un fueloil, mayor debe ser el BN de un aceite marino. Por este motivo, se encuentran en el mercado aceites marinos de BN que varían de 5 a 100 mg de KOH/g. Esta basicidad es aportada por detergentes que se sobrebasifican con sales metálicas insolubles, principalmente 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.

- 30 Los detergentes sobrebasificados usuales tienen intrínsecamente un BN generalmente comprendido entre 150 y 700 mg de KOH por gramo de detergente. Su porcentaje másico se fija en el lubricante en función del nivel de BN que se desee alcanzar.

- 35 Una parte del BN también puede ser aportada con detergentes no sobrebasificados o "neutros" de BN generalmente inferior a 150. Sin embargo, no se contempla realizar fórmulas de lubricantes de cilindro para motor marino en las que todo el BN es aportado por detergentes "neutros": en efecto, sería necesario incorporar cantidades demasiado grandes, lo que podría deteriorar otras propiedades del lubricante y no sería realista desde un punto de vista económico.

- 40 Las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrebasificados, por ejemplo, carbonato de calcio, contribuyen por lo tanto de forma significativa al BN de los lubricantes habituales. Se puede considerar que aproximadamente al menos 50%, generalmente 75%, del BN de los lubricantes de cilindro es aportado por estas sales insolubles.

La parte detergentes propiamente dicha, o jabones metálicos, que se encuentra a la vez en los detergentes neutros y sobrebasificados, aporta generalmente lo esencial del complemento de BN.

Las preocupaciones medioambientales, en ciertas zonas y principalmente en las zonas costeras, han dado lugar a exigencias en materia de limitación de la tasa de azufre en los fueloils utilizados en los buques.

- 45 Así, la reglamentación MARPOL Anexo 6 (*Regulations for the Prevention of air pollution from ships*) de la IMO (International Maritime Organisation) ha entrado en vigor en mayo de 2005. Fija un contenido máximo de azufre de 4,5% m/m de los fueloils pesados así como la creación de zonas de emisión controlada de óxidos de azufre, denominadas SECAs (*Sulfur Emission Control Areas*). Los buques que entran en estas zonas tienen que utilizar fueloil de contenido máximo de azufre de 1,5% m/m o cualquier otro tratamiento alternativo que tenga como objetivo limitar las emisiones de SO_x para respetar los valores especificados. La notación % m/m designa el porcentaje másico de un compuesto en relación con el peso total o composición lubricante en la que está incluido.

- 50 Más recientemente, el Comité MEPC (Marine Environment Protection Committee) se ha reunido en abril de 2008 y ha aprobado propuestas de enmiendas a la reglamentación MARPOL Anexo 6. Estas proposiciones de enmiendas se

resumen en la tabla siguiente. Presentan un escenario en el que las restricciones del contenido máximo de azufre se hacen más estrictas con un contenido máximo mundial limitado de 4,5% m/m a 3,5% m/m desde 2012. Las SECAs (*Sulfur Emission Control Areas*) se convertirán ECAs (*Emission Control Areas*) con una disminución complementaria del contenido máximo admisible de azufre de 1,5% m/m a 1,0% m/m desde 2010 y la adición de nuevos límites relativos a los contenidos de NO_x y las partículas.

5

| | | Reglamentación actual MARPOL Anexo 6 | |
|----------------------------|----------------|---|--|
| Contenido máximo de azufre | Límite general | Límite para los SECAs | |
| | 4,50% m/m | 1,50% m/m | |

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

Los buques que efectúan las rutas transcontinentales ya utilizan varios tipos de fueloil pesados en función de las restricciones medioambientales locales que a la vez les permiten optimizar su coste de operación. Esta situación perdurará sea cual sea el nivel final del contenido máximo de azufre admisible en los fueloils.

10 Así la mayor parte de los buques portacontenedores que están actualmente en construcción prevén la utilización de varios contenedores de aprovisionamiento de combustible, para un fueloil de "alta mar", de elevado contenido de azufre, por una parte, y para un fueloil "SECA" de contenido de azufre inferior o igual a 1,5% m/m, por otra parte.

El cambio entre estas dos categorías de fueloil puede precisar la adaptación de las condiciones de operación del motor, en particular la utilización de lubricantes de cilindro apropiados.

15 Actualmente, en presencia de fueloil de elevado contenido de azufre (3,5% m/m y más) se utilizan lubricantes marinos que tengan un BN del orden de 70.

En presencia de un fueloil de bajo contenido de azufre (1,5% m/m y menos), se utilizan lubricantes marinos que tengan un BN del orden de 40 (este valor podría disminuir en el futuro).

20 En estos dos casos, se alcanza una capacidad de neutralización suficiente ya que se alcanza la concentración necesaria de sitios básicos aportados por los detergentes sobrebasificados del lubricante marino, pero es necesario cambiar de lubricante con cada cambio de tipo de fueloil.

25 Además, cada uno de estos lubricantes tiene límites de utilización que derivan de las siguientes observaciones: la utilización de un lubricante de cilindro de BN 70 en presencia de un fueloil de bajo contenido de azufre (1,5% m/m y menos) y con una tasa de engrase fija, crea un exceso grande de sitios básicos (BN alto) y un riesgo de desestabilización de las micelas de detergentes sobrebasificados no utilizadas, que contienen sales metálicas insolubles. Esta desestabilización produce la formación de depósitos de sales metálicas insolubles y que tienen una dureza elevada (por ejemplo carbonato de calcio), principalmente sobre la corona del pistón, y a largo plazo puede conducir a un riesgo de desgaste excesivo de tipo pulido del revestimiento.

30 En consecuencia, la optimización de la lubricación de cilindro de un motor de 2 tiempos lento requiere por lo tanto la selección del lubricante con el BN adaptado al fueloil y a las condiciones de operación del motor. Esta optimización reduce la flexibilidad de operación del motor y exige una importante pericia técnica de la tripulación en la definición de las condiciones en las que se debe realizar el cambio de un tipo de lubricante al otro.

Para simplificar las maniobras, sería deseable disponer de un lubricante de cilindro único para motor marino de dos tiempos que sea utilizable a la vez con fueloil de alto contenido de azufre y con fueloil de bajo contenido de azufre.

35 En particular, existe una necesidad de formulaciones en las que se aporte el BN de forma alternativa a los detergentes sobrebasificados, por compuestos que no den lugar a depósitos metálicos cuando están presentes en exceso en relación con la cantidad de ácido sulfúrico que se va a neutralizar.

La solicitud WO 2009/153453 divulga lubricantes de cilindros para motores marinos de dos tiempos utilizables a la vez con fueles de alto y de bajo contenido de azufre. Dichas composiciones lubricantes tienen un BN superior o igual a 15,

y comprenden uno o varios aceites de base lubricantes para motor marino, al menos un detergente sobrebasificado, en combinación eventual con un detergente neutro, una o varias aminas grasas soluble en el aceite. Las aminas grasas aportan al menos 10 puntos de BN, y los detergentes sobrebasificados como máximo 20 puntos de BN al lubricante.

5 Estas composiciones lubricantes pueden tener un BN del orden de 50 y son tan eficaces desde el punto de vista de la cinética de neutralización de los ácidos como los lubricantes de cilindros de BN mucho más elevado (generalmente 70), específicamente concebidos para los fueles de alto contenido de azufre; su reducida tasa de detergentes sobrebasificados les permite también estar adaptados a bajos contenidos de azufre.

10 Sin embargo, en este tipo de composición, una parte significativa del BN (al menos 10 mg de KOH/g), es aportada por las aminas grasas. Esta elevada tasa de amina puede, en algunos casos, plantear problemas de toxicidad. De ello resulta, por otra parte, una degradación de la resistencia térmica (medida en particular por su aptitud para formar depósitos en el ensayo ECBT o "*Elf Cokefaction Bench Test*" descrito más adelante).

Además, las prestaciones antidesgaste de estos aceites se pueden mejorar. Finalmente, el mantenimiento de las prestaciones de estos aceites a lo largo del tiempo de permanencia (aproximadamente 30 minutos) en el cilindro plantea problemas.

15 La solicitud FR 2.094.182 divulga una composición lubricante que comprende de 0,01 a 5% de un acelerador de neutralización de ácido que puede ser una diamina grasa etoxilada, y suficiente carbonato de metal alcalinotérreo para conferir un BN de 0,5 a 100 mg de KOH/g a la composición. Estos carbonatos se pueden dispersar en el lubricante mediante fenatos o sulfonatos.

20 En estas composiciones, casi la totalidad del BN es aportada por carbonatos de metal alcalinotérreo. No se hace ninguna mención a las partes de BN aportadas respectivamente por las aminas, los detergentes y los carbonatos metálicos. No se hace ninguna mención de la presencia de detergentes neutros en estas composiciones.

Estas composiciones presentan una resistencia térmica (medida en particular por su aptitud a formar depósitos en el ensayo ECBT) mediocre.

25 Existe, por lo tanto, una necesidad de lubricantes de cilindro para motor marino de dos tiempos utilizables a la vez con fueles de alto y de bajo contenido de azufre, y cuya resistencia térmica y efecto antidesgaste esté mejorado en relación con los lubricantes de la técnica anterior.

La presente invención se refiere a una composición lubricante utilizable como lubricante de cilindro para motores marinos de dos tiempos, utilizable a la vez con fueles de alto y de bajo contenido de azufre, y que permite paliar los inconvenientes mencionados anteriormente.

30 Las composiciones lubricantes según la invención comprenden aminas grasas alcoxiladas en cantidades limitadas, combinadas con detergentes neutros y detergentes sobrebasificados en proporciones específicas.

35 Son tan eficaces, desde el punto de vista de la cinética de neutralización de los ácidos, como los lubricantes de cilindro de BN mucho más elevado (generalmente 70), específicamente concebidos para los fueles de alto contenido de azufre; su tasa reducida de detergentes sobrebasificados les permite también adaptarse a los fueles de bajo contenido en azufre.

Las composiciones según la invención presentan muy buenas propiedades antidesgaste, y una resistencia térmica superior a las composiciones de la técnica anterior. Resisten mejor al envejecimiento y conservan estas propiedades a lo largo de su tiempo de permanencia en el cilindro del motor marino.

Descripción de la invención

40 La presente invención se refiere a un lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende:

- (a) uno o varios aceites de base lubricantes para motor marino,
- (b) al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
- (c) al menos un detergente neutro,
- (d) una o varias aminas grasas alcoxiladas solubles en el aceite, y que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 100 y 600 miligramos de potasa por gramo,

50 en el que el porcentaje másico de aminas grasas alcoxiladas en relación con el peso total de lubricante se elige de forma que el BN aportado por estos compuestos represente una contribución comprendida entre 2 y 8 miligramos de potasa por gramo de lubricante, y en el que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución de como máximo 65% del BN total, medido según la norma ASTM D2896, de dicho lubricante de cilindro.

ES 2 718 833 T3

Preferentemente, en los lubricantes de cilindro según la invención, el BN de las aminas grasas alcoxiladas determinado según la norma ASTM D-2896 está comprendido entre 120 y 500, preferentemente entre 150 y 400, preferentemente entre 200 y 300 miligramos de potasa por gramo.

5 Preferentemente, en los lubricantes de cilindro según la invención, el porcentaje másico de aminas grasas alcoxiladas en relación con el peso total de lubricante se elige de forma que el BN aportado por estos compuestos representa una contribución comprendida entre 3 y 7 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente entre 3,5 y 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante del BN total de dicho lubricante de cilindro, determinado según la norma ASTM D-2896.

10 Según un modo de realización, en los lubricantes de cilindro según la invención tienen un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, superior o igual a 20, preferentemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramos de lubricante.

Preferentemente, los lubricantes de cilindro según la invención tienen un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, inferior a 55 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

15 Según un modo de realización, los lubricantes de cilindro según la invención tienen un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, comprendido entre 40 y 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente entre 42 y 45 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

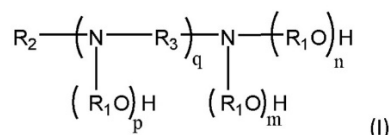
Según otro modo de realización, los lubricantes de cilindro según la invención tienen un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, comprendido entre 50 y 55 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente entre 51 y 53 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

20 Preferentemente, en los lubricantes de cilindro según la invención, el BN aportado por las sales metálicas de carbonatos representa una contribución comprendida entre 10% y 60%, preferentemente entre 20% y 55%, preferentemente entre 30% y 50%, del BN total de dicho lubricante de cilindro.

25 Según un modo preferido, en los lubricantes de cilindro según la invención, la o las aminas grasas alcoxiladas solubles en el aceite se obtienen a partir del aceite de palma, de oliva, de cacahuete, 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 y linoleico.

Preferentemente, en los lubricantes de cilindro según la invención la o las aminas grasas alcoxiladas solubles en el aceite se obtienen a partir de ácidos grasos que comprenden entre 16 y 18 átomos de carbono.

De forma particularmente preferida, en los lubricantes de cilindro según la invención, la o las aminas grasas alcoxiladas responden a la fórmula general (I):



30 en la que:

R_1 es un radical etileno, propileno, butileno, preferentemente etileno,

R_2 es una cadena grasa de ácido graso saturado o insaturado, que comprende entre 12 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 16 y 18 átomos de carbono, preferentemente la cadena grasa del ácido oleico,

35 R_3 es un radical alquileo que comprende entre 2 y 3 átomos de carbono,

q es igual a 0 o a 1, y cuando q es igual a cero, p es igual a cero,

n, m y p son números enteros comprendidos entre 0 y 12, preferentemente entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 2

y n+m+p es estrictamente superior a cero, preferentemente comprendido entre 1 y 15, preferentemente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 7, preferentemente entre 3 y 4.

40 Todavía más preferentemente, en los lubricantes de cilindro según la invención, la o las aminas grasas alcoxiladas responden a la fórmula general (I) en la que:

- q = p = 0
- m+n está comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 3 y 4
- m y n son no nulos

Según un modo de realización, en los lubricantes de cilindro según la invención, los detergentes sobrebasificados (b) y los detergentes neutros (c) se eligen entre los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.

5 Según un modo preferido, en los lubricantes de cilindro según la invención, al menos un detergente sobrebasificado (b) es un sulfonato.

Según un modo particularmente preferido, en los lubricantes de cilindro según la invención, al menos un detergente neutro (c) es un fenato o un sulfonato, preferentemente un fenato.

10 Según un modo de realización, los lubricantes de cilindro según la invención, comprenden además de 0,1 a 10% en masa, preferentemente de 0,2 a 2%, preferentemente de 0,3 a 1,5%, preferentemente de 0,4 a 1%, preferentemente de 0,5 a 1% de uno o varios compuestos elegidos entre:

- los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada, y comprenden al menos 12 átomos de carbono, preferentemente entre 12 y 24 átomos de carbono, preferentemente entre 16 y 18 átomos de carbono, preferentemente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
- 15 • los ésteres de monoácidos grasos saturados que comprenden al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que comprenden como máximo 6 átomos de carbono, preferentemente los mono y diésteres, preferentemente los monoésteres de monoalcohol, y los diésteres cuyas funciones éster distan como máximo cuatro átomos de carbono contados desde el lado oxígeno de la función éster.

20 Según un modo preferido, los lubricantes de cilindro según la invención tienen una viscosidad cinemática medida según la norma ASTM D445 a 100°C comprendida entre 12,5 y 26,1 cSt, preferentemente comprendida entre 16,3 y 21,9 cSt.

La presente invención también se refiere a la utilización de un lubricante tal como se ha descrito anteriormente como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueloils de contenido de azufre inferior a 1,5% m/m y con fueloils de contenido de azufre superior a 3,5% m/m en motores marinos de dos tiempos.

25 La presente invención también se refiere a la utilización de un lubricante tal como se ha descrito anteriormente como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueloils de contenido de azufre inferior a 1% m/m y con fueloils de contenido de azufre superior a 3% m/m en motores marinos de dos tiempos.

30 La presente invención también se refiere a la utilización de un lubricante tal como se ha descrito anteriormente como lubricante de cilindro utilizable con todos los fueloils de contenido de azufre comprendido entre 0,1% m/m y 3,5% m/m en motores marinos de dos tiempos.

La presente invención también se refiere a la utilización de un lubricante tal como se ha descrito anteriormente para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los cilindros de los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fueloil cuyo contenido de azufre sea inferior a 4,5% m/m.

35 Descripción detallada de la invención

Las aminas grasas alcoxiladas y otros aceleradores de velocidad de neutralización

Las aminas grasas utilizadas en los lubricantes según la presente invención son aminas grasas alcoxiladas, preferentemente monoaminas, o diaminas que comprenden una o varias cadenas alifáticas.

40 Estos compuestos tienen una basicidad intrínseca y contribuyen al BN de los lubricantes según la invención. El BN intrínseco de las aminas alcoxiladas utilizadas en la presente invención, medido según la norma ASTM D-2896, está comprendido generalmente entre 100 y 600 miligramos de potasa por gramo, preferentemente comprendido entre 120 y 500 miligramos de potasa por gramo, preferentemente comprendido entre 150 y 400 miligramos de potasa por gramo, preferentemente comprendido entre 200 y 300 miligramos de potasa por gramo.

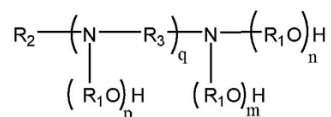
45 Son tensioactivos (débiles) de tipo catiónico cuya cabeza polar está formada por el átomo de nitrógeno y por el o los átomos de oxígeno aportados por la alcoxilación, y la parte lipófila por la o las cadenas alifáticas grasas. Así, es preferible, para obtener un carácter tensioactivo, que esta cabeza polar esté formada por funciones aminas poco distantes las unas de las otras (generalmente separadas por 2 a 3 átomos de carbono), y preferentemente en número restringido (generalmente una o dos funciones amina), y preferentemente alcoxiladas con un número limitado de funciones óxido de alqueno, generalmente entre 1 y 15, preferentemente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 7, preferentemente entre 3 y 4, y preferentemente con óxidos de alqueno que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono. Esto permite constituir una cabeza polar "compacta", y por lo tanto un carácter tensioactivo a estas aminas grasas alcoxiladas.

- Debido a su carácter tensioactivo (débil) y su carácter lipófilo (fuerte), estos compuestos pueden ser estabilizados a la vez en disolución en la matriz aceite y desplazar los equilibrios químicos en el seno de los detergentes sobrebásificados presentes en los lubricantes según la invención. Como consecuencia, los sitios básicos (sales metálicas insolubles) aportados por los detergentes sobrebásificados son más accesibles, lo que hace que la reacción de neutralización del ácido sulfúrico por dichos sitios básicos sea más eficaz.
- 5 Las aminas grasas alcoxiladas se obtienen por medio de procedimientos de alcoxilación conocidos, por ejemplo los descritos en la solicitud FR 2.094.182, poniendo las aminas grasas en presencia de los óxidos de alquileo, a temperaturas comprendidas, por ejemplo, entre 100 y 200°C, en presencia de un catalizador básico que puede ser NaOH, KOH o NaOCH₃.
- 10 Las aminas grasas de partida se obtienen principalmente a partir de ácidos carboxílicos. Estos ácidos se deshidratan en presencia de amoníaco para dar nitrilos, que sufren a continuación una hidrogenación catalítica para conducir a aminas primarias, secundarias o terciarias.
- 15 Los ácidos grasos de partida para obtener aminas grasas son, por ejemplo, los ácidos caprílicos, pelargónico, cáprico, undecilénico, láurico, tridecilénicos, mirísticos, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, lacerico o ácidos grasos insaturados, tales como el ácido palmitoleico, oleico, erúcico, nervónico, linoleico, a-licolénico, c-linolénico, di-homo-c-linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico y docosahecanoico.
- 20 Los ácidos grasos preferidos son procedentes de la hidrólisis de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales y animales, tales como el aceite de copra, de palma, de oliva, de cacahuete, de colza, de girasol, de soja, de algodón, de lino, de sebo bovino, ... Los aceites naturales también pueden ser genéticamente modificados de forma que se enriquezca su contenido en ciertos ácidos grasos, por ejemplo, el aceite de colza o de girasol oleico.
- 25 Las aminas grasas utilizadas para preparar las aminas grasas alcoxiladas de los lubricantes según la invención se obtienen preferentemente a partir de fuentes naturales, vegetales o animales. Los tratamientos que permiten obtener aminas grasas a partir de los aceites naturales pueden tener como resultado mezclas de monoaminas primarias, secundarias y terciarias y de poliaminas.
- Para preparar las aminas alcoxiladas de los lubricantes según la presente invención se pueden utilizar, por ejemplo, productos que contienen, en proporciones variables, todo o parte de las aminas grasas que responden a las siguientes fórmulas:
- 30 R_1NH_2
 R_1-NH-R
 R_1-NHCH_2-R
 $R_1-[NH(CH_2)_3]_2-NH_2$
 $R_1-[NH(CH_2)_q]_r-NH_2$
- 35 donde q es un número entero superior a 1, preferentemente comprendido entre 1 y 12, o entre 1 y 5, o entre 1 y 2, r es un número entero comprendido entre 2 y 3, y R y R₁ son cadenas grasas procedentes del o de los ácidos grasos presentes en el aceite de partida. Una misma mono o poliamina grasa puede contener varias cadenas grasas procedentes de ácidos grasos diferentes.
- 40 También se pueden utilizar productos en forma purificada, que contienen mayoritariamente un solo tipo de amina por ejemplo mayoritariamente monoaminas o mayoritariamente diaminas.
- Así, se utilizará ventajosamente un producto formado por monoaminas primarias de fórmula R₁NH₂ donde R₁ puede representar varios ácidos grasos procedentes de una fuente natural, por ejemplo la grasa de sebo, o el aceite de soja, o el aceite de coco, o el aceite de girasol (oleico).
- 45 También se utilizará ventajosamente un producto formado por diaminas de fórmula R₁-[NH(CH₂)₃]-NH₂ en la que R₁ puede representar varios ácidos grasos procedentes de una fuente natural, por ejemplo la grasa de sebo, o el aceite de soja, o el aceite de coco, o el aceite de girasol (oleico).
- También se pueden utilizar productos purificados. Por ejemplo, se utilizan ventajosamente aminas obtenidas a partir de ácido oleico, en particular monoaminas primarias de fórmula R₁NH₂ o diaminas de fórmula R₁-[NH(CH₂)₃]-NH₂ donde R₁ es la cadena grasa del ácido oleico.
- 50 Las aminas alcoxiladas de los lubricantes según la presente invención deben ser muy solubles en la matriz oleosa para poder aumentar de forma eficaz la cinética de neutralización de los ácidos.

En efecto, en este sentido, actúan de dos formas: bien neutralizando directamente las gotitas de ácidos dispersadas en la matriz oleosa, o bien desestabilizando las micelas de los detergentes sobrebasificados para aumentar la eficacia de los sitios básicos de dichos detergentes sobrebasificados.

- 5 La solubilidad de las aminas grasas alcoxiladas se debe en primer lugar a su cadena grasa. Estas aminas son igualmente tanto más solubles porque comprenden un número limitado de funciones óxido de alquileo. La Solicitante también ha constatado que las aminas alcoxiladas en las que los átomos de nitrógeno son ternarios (en las que ya no subsiste ningún enlace N-H) son más fáciles de solubilizar, preferentemente las monoaminas con nitrógeno ternario.

Así, se preferirá utilizar, en las composiciones según la invención, aminas alcoxiladas de la siguiente fórmula (I):



- 10 en las que R₁, R₂, R₃ son tales como se han definido anteriormente, n, m y p son números enteros no nulos tales que n+m+p está comprendido entre 1 y 15.

Según un modo preferido, q = p = 0 y m y n son números enteros no nulos tales que m+n está comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 2 y 4.

- 15 Por lo tanto, estas aminas alcoxiladas son más eficaces porque están bien dispersadas-solubilizadas en la matriz oleosa.

- Así, las aminas grasas de los lubricantes según la presente invención no están en forma de emulsión o de microemulsión, sino que están bien dispersadas en la matriz oleosa. Por lo tanto, las aminas grasas según la presente invención son, preferentemente, las que comprenden al menos una cadena alifática formada por al menos 12 átomos de carbono, preferentemente al menos 14 átomos de carbono, preferentemente al menos 16 átomos de carbono, preferentemente al menos 18 átomos de carbono.
- 20

De forma sorprendente, la Solicitante ha constatado que estas aminas alcoxiladas, y principalmente las monoaminas grasas etoxiladas (preferentemente de la fórmula (I) anterior en la que p = q = 0 y m y n son números enteros no nulos, preferentemente tales que m+n está comprendido entre 1 y 5, preferentemente entre 2 y 4), proporcionaban propiedades antidesgaste destacables a los lubricantes de cilindro que las contienen.

- 25 Sin embargo, cuando están presentes en una cantidad demasiado grande, las propiedades de resistencia térmica de los lubricantes que las contienen se degradan.

Otras moléculas que poseen un carácter tensioactivo (débil) y un carácter lipófilo (fuerte) también se pueden utilizar ventajosamente en combinación con las aminas grasas alcoxiladas descritas anteriormente. Estos compuestos aumentan la velocidad de neutralización de los ácidos por el lubricante.

- 30 Pueden a la vez ser estabilizados en disolución en la matriz oleosa y desplazar los equilibrios químicos en el seno de los detergentes sobrebasificados presentes en los lubricantes según la invención. En consecuencia, los sitios básicos (sales metálicas insolubles) aportados por los detergentes sobrebasificados son más accesibles, lo que hace más eficaz la reacción de neutralización del ácido sulfúrico por dichos sitios básicos.

- 35 Estos compuestos se pueden utilizar en combinación con las aminas alcoxiladas de contenidos comprendidos entre 0,1 y 10% en masa, preferentemente entre 0,1 y 2%, preferentemente entre 0,3 y 1,5%, preferentemente entre 0,4 y 1%, preferentemente entre 0,5 y 1%.

- 40 Se trata principalmente de monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada, y que comprenden al menos 12 átomos de carbono, preferentemente entre 12 y 24 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono. Preferentemente, estos monoalcoholes grasos son monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada, que comprenden preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono.

- 45 También se puede tratar de ésteres de monoácidos grasos saturados que comprenden al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que comprenden como máximo 6 átomos de carbono, preferentemente elegidos entre los mono y diésteres, preferentemente entre los monoésteres de monoalcohol, y los diésteres cuyas funciones éster distan como máximo cuatro átomos de carbono contados desde el lado oxígeno de la función éster.

BN de los lubricantes según la presente invención

El BN de los lubricantes según la presente invención es aportado por los detergentes neutros, los detergentes sobrebasificados a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, y por una o varias aminas grasas alcoxiladas.

El valor de este BN, medido según la norma ASTM D-2896 puede variar para un lubricante de 0,5 a 100 mg de KOH/g, o más.

5 El BN de un lubricante de cilindro para motor marino se elegirá en función de las condiciones de utilización de dichos lubricantes y principalmente según el contenido de azufre del fueloil utilizado en asociación con dichos lubricantes de cilindro.

Los lubricantes según la presente invención se adaptan a una utilización como lubricante de cilindro, sea cual sea el contenido de azufre del fueloil utilizado como combustible en el motor.

10 En consecuencia, los lubricantes de cilindro para motor marino de dos tiempos según la invención tienen un BN superior o igual a 15 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente superior a 20, preferentemente superior a 30, ventajosamente superior a 40.

15 Según un modo preferido, los lubricantes de cilindro según la invención tienen un BN inferior a 55, generalmente comprendido entre 40 y 55, preferentemente entre 40 y 50, preferentemente entre 42 y 45, generalmente del orden de 43 ó 44 miligramos de potasa por gramo de lubricante. Esto corresponde al BN de las fórmulas lubricantes de cilindro de la técnica anterior utilizadas específicamente y solamente con fueloils de bajo contenido de azufre en los que la (casi) totalidad del BN es aportado por detergentes sobrebasificados.

20 Según otro modo preferido, los lubricantes según la invención tienen un BN comprendido entre 50 y 55, generalmente comprendido entre 51 y 53 miligramos de potasa por gramo de lubricante. Esto corresponde a un BN intermedio entre las fórmulas de la técnica anterior para las que la (casi) totalidad del BN es aportado por detergentes sobrebasificados, específicamente utilizadas con fueloils de bajo contenido de azufre, y las utilizadas específicamente con los fueloils de alto contenido de azufre.

La parte de BN aportada por las aminas grasas alcoxiladas en los lubricantes según la invención está comprendida entre 2 y 8, preferentemente entre 3 y 7, preferentemente entre 3,5 y 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante (o "puntos de BN").

25 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 su porcentaje másico en el lubricante acabado:

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

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

x = % másico de la amina en el lubricante acabado

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

El BN intrínseco de las aminas grasas alcoxiladas de los lubricantes según la invención está comprendido entre 100 y 600, preferentemente entre 120 y 500, preferentemente entre 150 y 400, preferentemente entre 200 y 300.

35 Así, en los lubricantes según la invención, las aminas grasas alcoxiladas aportan entre 0,33% (aporte de 2 puntos de BN por una amina de BN 600) y 8% (aporte de 8 puntos de BN por una amina de BN 100) del BN total, preferentemente entre 0,4% (aporte de 2 puntos de BN por una amina de BN 500) y 6,7% (aporte de 8 puntos de BN por una amina de BN 120) del BN total, preferentemente entre 0,5% (aporte de 2 puntos de BN por una amina de BN 400) y 5,3% (aporte de 8 puntos de BN por una amina de BN 150) del BN total, preferentemente entre 0,7% (aporte de 2 puntos de BN por una amina de BN 300) y 4% (aporte de 8 puntos de BN por una amina de BN 200) del BN total.

40 Por debajo de un cierto contenido de aminas grasas alcoxiladas, no se obtiene ninguna mejoría de la cinética de neutralización de los ácidos.

45 Por otra parte, la incorporación de aminas grasas alcoxiladas de alto contenido inducía una bajada importante de la viscosidad, de tal forma que por encima de un porcentaje máximo de aminas grasas alcoxiladas, no es posible formular lubricantes que tengan el grado de viscosidad requerido para la aplicación del lubricante de cilindro, salvo incorporando cantidades extremadamente elevadas de aditivos espesantes, lo que conduciría a fórmulas irrealistas desde un punto de vista económico y deterioraría otras propiedades de lubricante.

Además, la incorporación de aminas alcoxiladas de alto contenido también es susceptible de generar problemas de toxicidad.

Además, la Solicitante ha constatado que la incorporación de aminas alcoxiladas de alto contenido produce una degradación de la resistencia térmica.

50 *Los detergentes, sobrebasificados o no*

Los detergentes utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención son bien conocidos por el experto en la técnica.

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

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

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

10 Estas sales metálicas pueden contener el metal en cantidad aproximadamente estequiométrica. En este caso, se habla de detergentes no sobrebásificados o "neutros", aunque aporten también una cierta basicidad. Estos detergentes "neutros" generalmente tiene un BN, medido según la norma ASTM D2896, inferior a 150 mg de KOH/g, o inferior a 100, o todavía inferior a 80 mg de KOH/g.

15 Este tipo de detergentes denominados neutros puede contribuir en parte al BN de los lubricantes según la presente invención. Se emplearán por ejemplo detergentes neutros de tipo carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, fenatos o naftenatos de metales alcalinotérreos, por ejemplo de calcio, sodio, magnesio o bario.

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

20 El metal en exceso que aporta el carácter sobrebásificado al detergente se presenta en forma de sales metálicas insolubles en el aceite, por ejemplo, carbonato, hidróxido, oxalato, acetato o glutamato, preferentemente carbonato.

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

25 Los detergentes sobrebásificados se presentan así 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.

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

30 Los detergentes sobrebásificados que comprenden un solo tipo de sal metálica soluble detergente se denominarán generalmente según la naturaleza de la cadena hidrófoba de este último detergente.

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

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

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

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

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

BN aportado por detergentes en los lubricantes según la invención:

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

50 El BN aportado por las sales metálicas de carbonato (o BN de carbonato o $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$) se mide en el detergente sobrebásificado solo y/o en el lubricante final según el método descrito en el ejemplo 1. Generalmente, en un detergente sobrebásificado, el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa de 50 a 95% del BN total del detergente sobrebásificado solo.

Hay que destacar que algunos detergentes neutros comprenden también un cierto contenido (mucho menos importante que los detergentes sobrebasificados) de sales metálicas insolubles (carbonato de calcio) y pueden contribuir al BN carbonato.

5 En los lubricantes según la invención, el porcentaje másico de detergentes sobrebasificados (y neutros) en relación con el peso total de lubricante se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de como máximo 65%, preferentemente de como máximo 60% del BN total (según la norma ASTM D-2896) de dicho lubricante de cilindro.

En efecto, cuando la contribución del BN carbonato al BN total del lubricante de cilindro se hace demasiado elevada, se constata una fuerte degradación de la resistencia térmica del lubricante.

10 Sin embargo, estas sales metálicas insolubles tienen un efecto antidesgaste favorable si se mantienen dispersas en el lubricante en forma de micelas estables (lo que no es el caso cuando se encuentran en exceso en relación con la cantidad de ácido sulfúrico que se va a neutralizar en servicio).

15 Así, en los lubricantes según la invención, el BN carbonato aportado por las sales metálicas insolubles (carbonato de calcio) representan preferentemente entre 10% y 60%, preferentemente entre 20% y 55%, preferentemente entre 30% y 50% del BN total (ASTM D-2896) de dicho lubricante.

Así, para lubricantes según la invención que tengan generalmente un BN (ASTM D-2896) del orden de 40 a 50, generalmente del orden de 45 miligramos de potasa por gramo de lubricante, la contribución de BN aportada por las sales metálicas insolubles de detergentes sobrebasificados es del orden de 20 a 25 miligramos de potasa por gramo de lubricante, generalmente de 22 a 24 miligramos de potasa por gramo de lubricante o "punto de BN".

20 Por otra parte, los detergentes propiamente dichos, que son jabones metálicos del tipo esencialmente fenato, o sulfonato, o salicilato, contribuyen también al BN de los lubricantes según la presente invención.

El BN de los lubricantes según la presente invención, medido según la norma ASTM D-2896 comprende por lo tanto varios componentes diferentes, entre ellos al menos:

- 25
- 1) el BN aportado por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrebasificados, denominado por extensión "BN carbonato" o "BN_{CaCO₃}", y medido por el método descrito en el ejemplo 1 siguiente,
 - 2) el complemento de BN, designado en adelante "BN orgánico", que se puede medir por la diferencia entre el BN total ASTM D-2896 del lubricante y su BN carbonato, y aportado:
 - o por los jabones metálicos de los detergentes sobrebasificados y eventualmente neutros,
 - o por las aminas grasas alcoxiladas, (determinándose este BN amina en función del BN de las aminas
- 30 medido según la norma ASTM D-2896 y del porcentaje másico de aminas grasas).

Los aceites de base

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

35 Los aceites minerales o sintéticos generalmente utilizados en la aplicación 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 (IV) |
|--------------------------------------|---|---------------------|---------------------------|
| Grupo I Aceites minerales | < 90% | > 0,03% | 80 ≤ IV < 120 |
| Grupo II Aceites hidrocrackeados | ≥ 90% | ≤ 0,03% | 80 ≤ IV < 120 |
| Grupo III Aceites hidro-isomerizados | ≥ 90% | ≤ 0,03% | ≥ 120 |
| Grupo IV | PAO (polialfaolefinas) | | |
| Grupo V | Otras bases no incluidas en bases grupos I a IV | | |

Los aceites minerales del Grupo I se pueden obtener por destilación de brutos nafténicos o parafínicos seleccionados y luego purificación de estos destilados mediante procedimientos tales como la extracción con disolvente, el desparafinado con disolvente o catalítico, el hidrotatamiento o la hidrogenación.

40 Los aceites de los Grupos II y III se obtienen mediante procedimientos de purificación más severos, por ejemplo una combinación entre el hidrotatamiento, el hidrocrackeo, la hidrogenación y el desparafinado catalítico.

Los ejemplos de bases sintéticas de los Grupos IV y V incluyen las polialfaolefinas (PAO), los polibutenos, los poliisobutenos y los alquilbencenos.

Estos aceites de base se pueden utilizar solos o en mezcla. Un aceite mineral puede estar combinado con un aceite sintético.

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

5 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.

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

10 Esta viscosidad se puede obtener por mezcla de aditivos y de aceites de base por ejemplo que contienen bases minerales del Grupo I, tales como bases Neutral Solvant (por ejemplo 500NS o 600NS) y el Brightstock. Se puede utilizar cualquier otra combinación de bases minerales, sintéticas o de origen vegetal que tengan, en mezcla con los aditivos, una viscosidad compatible con el grado SAE-50.

15 Generalmente, una formulación clásica de lubricante de cilindro para motores diésel marinos de 2 tiempos lentos 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 la utilización en motores marinos, por ejemplo, de clase API Grupo I es decir obtenido por destilación de brutos seleccionados y después purificación de estos destilados mediante procedimientos tales como la extracción con disolvente, el desparafinado con disolvente o catalítico, el hidrotatamiento o la hidrogenación. Su Índice de Viscosidad (IV) está comprendido entre 80 y 120; su contenido de azufre es superior a 0,03% y su contenido en compuestos saturados es inferior a 90%.

20 Generalmente, una formulación clásica de lubricante de cilindro para motores diésel marinos de 2 tiempos lentos contiene de 18 a 25% en peso, en relación al peso total de lubricante, de un aceite de base del grupo 1 de tipo BSS (residuo de destilación de viscosidad cinemática a 100°C próxima a 30 mm²/s, generalmente 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, en relación con el peso total de lubricante, de un aceite de base de 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 próxima a 12 mm²/s).

Los aditivos dispersantes

30 Los dispersantes son aditivos bien conocidos empleados en la formulación de una composición lubricante, principalmente para aplicación en el campo marino. Su papel principal es el de mantener en suspensión las partículas presentes inicialmente o que aparecen en la composición lubricante durante su utilización en el motor. Previenen su aglomeración jugando con el impedimento estérico. También pueden presentar un efecto sinérgico sobre la neutralización.

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

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

40 Estos compuestos se pueden tratar después con diversos compuestos principalmente azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen boro o zinc para producir por ejemplo succinimidias boratadas o succinimidias bloqueadas con zinc.

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

45 Según un modo de realización de la presente invención, se utiliza al menos 0,1% en masa de un aditivo dispersante, generalmente entre 0,5 y 2%, generalmente entre 1 y 1,5% en masa de dispersantes. Se podrá por ejemplo utilizar un dispersante elegido entre la familia de las PIB succinimidias, eventualmente boratado o bloqueado con zinc.

Otros aditivos funcionales

50 La formulación de lubricante según la presente invención también puede contener cualquier aditivo funcional adaptado a su utilización, por ejemplo aditivos antiespuma para contrarrestar el efecto de los detergentes, pudiendo ser por ejemplo polímeros polares tales como los polimetilsiloxanos, poliacrilatos, aditivos antioxidantes y/o anticorrosión, por

ejemplo detergentes organometálicos o tiadiazoles. Éstos son conocidos por el experto en la técnica. Estos aditivos generalmente están presentes en un contenido en peso de 0,1 a 5%.

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

Concentrados de aditivos para lubricantes marinos

10 Las aminas grasas alcoxiladas contenidas en los lubricantes según la presente invención se pueden incorporar principalmente en un lubricante como aditivos distintos. Sin embargo, se pueden integrar también en un concentrado de aditivo para lubricante marino.

15 Los concentrados clásicos de aditivos para lubricante de cilindro marino generalmente están formados por una mezcla de constituyentes descritos anteriormente, detergentes, dispersantes, otros aditivos funcionales, aceite de base de pre-dilución, en proporciones que permitan obtener, después de 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, preferentemente superior a 20, preferentemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante. Esta mezcla contiene generalmente, en relación con el peso total de concentrado, un contenido de detergente superior a 70%, preferentemente superior a 80%, preferentemente superior a 90%, un contenido de aditivo dispersante de 2 a 15%, preferentemente de 5 a 10%, un contenido en otros aditivos funcionales de 0 a 5%, preferentemente de 0,1 a 1%. El BN de dichos concentrados, medido según la norma ASTM D 2896 está generalmente comprendido entre 250 y 300 miligramos de potasa por gramo de concentrado, generalmente del orden de 275 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

25 Un concentrado de aditivos, para la preparación de lubricante que tenga un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15, preferentemente superior a 20, preferentemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, es un concentrado que tiene un BN comprendido entre 180 y 250, y que comprende una o varias aminas grasas alcoxiladas de BN comprendido entre 100 y 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896, eligiéndose el porcentaje máximo de dichas aminas grasas alcoxiladas en el concentrado de forma que aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendida entre 10 y 40, preferentemente entre 12 y 30, preferentemente entre 15 y 25, generalmente del orden de 20 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

30 Las aminas grasas alcoxiladas de los concentrados según la invención son las descritas anteriormente y en los siguientes ejemplos.

Los concentrados también pueden contener aceite de base en una cantidad pequeña (generalmente entre 0 y 5% en masa), pero suficiente para facilitar la obtención de dichos concentrados de aditivos.

35 Los concentrados se diluyen 4 a 5 veces en un aceite de base o en una mezcla de aceites de base para obtener los lubricantes de cilindro según la invención.

Un procedimiento de preparación de los lubricantes de cilindro según la invención comprende la etapa de mezcla de dicho concentrado en uno o varios aceites de base, preferentemente de grupo 1, de forma que dicho concentrado represente entre 20 y 30% en masa, generalmente del orden de 25% en masa, en el lubricante de cilindro.

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

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

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

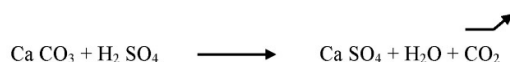
Ejemplos:

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

50 La medida total de la basicidad (denominada BN o *Base Number*) de los aceites lubricantes acabados o de los detergentes sobrebasificados se hace mediante el método ASTM D2896. Este BN está compuesto por dos formas diferentes:

- BN carbonato, proporcionado por la sobrecapificación del detergente por carbonatos metálicos, generalmente carbonato de calcio, designado en adelante por "BN_{CaCO₃}".
- BN denominado orgánico proporcionado por el jabón metálico del detergente del tipo esencialmente fenato o salicilato, o sulfonato.

5 El BN carbonato, designado en adelante como BN_{CaCO₃} se mide, en el aceite acabado o los detergentes sobrecapificados solos, según el siguiente modo de operación. Este tiene como principio el ataque de la sobrecapificación, carbonato (de calcio), de la muestra con el ácido sulfúrico. Este carbonato se transforma en gas carbónico según la reacción:



10 Siendo el volumen del reactor constante, la presión aumenta proporcionalmente al desprendimiento de CO₂.

Modo de operación: en un vaso de reacción de volumen 100 ml, provisto de un tapón sobre el que se adapta un manómetro diferencial, se pesa la cantidad necesaria de producto del que se quiere 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 (1 a 10 gramos, rectas de derecha a izquierda en la figura) la presión medida en el manómetro diferencial (que corresponde al aumento de presión debida al desprendimiento de CO₂) en función de la parte del BN_{CaCO₃} de la muestra. Si el resultado de BN_{CaCO₃} es desconocido, se pesa una cantidad media de producto de aproximadamente 4 g. En todos los casos, se anota la masa de muestra (m).

20 El vaso de reacción puede ser de pírax, vidrio, policarbonato, ... o cualquier otro material que favorezca los intercambios térmicos con el medio ambiente, de forma que la temperatura interna del vaso se equilibre rápidamente con la del medio ambiente.

Se introduce, en el vaso de reacción que contiene una pequeña varilla imantada, una pequeña cantidad de aceite de base fluido, de tipo 600 NS.

25 Se ponen aproximadamente 2 ml de ácido sulfúrico concentrado en el vaso de reacción, prestando atención para no agitar el medio en esta fase.

Se enrosca el conjunto de tapón y manómetro sobre el vaso de reacción. Las roscas se pueden engrasar. Se aprieta para tener una estanqueidad perfecta.

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

Se limpia el conjunto con un disolvente de tipo heptano.

Método de cálculo

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

$$PV = n R T$$

35 P = Presión parcial de CO₂ (Pa) (1Pa = 10⁻² mb)

V = Volumen del recipiente (m³).

R = 8,32 (J).

T = 273 + σ(°C) = (°K).

n = número de moles de CO₂ desprendido

40
$$P_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} * R * T}{V} * 10^{-2}$$

Cálculo del número de moles de CO₂

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

m = masa de producto en gramos

BN carbonato = BN expresado en equivalentes de KOH para 1g.

$$\frac{m * BN \text{ carbonato} * \frac{44}{2 * 56,1}}{1.000} = g \text{ de } CO_2 \text{ desprendido,}$$

es decir en número de moles de CO₂ desprendido:

$$5 \quad \frac{m * BN \text{ carbonato} * 44 * 10^{-3}}{44 * 2 * 56,1} = m * BN \text{ carbonato} * 0,0089 * 10^{-3}$$

Fórmula de cálculo de la Presión de CO₂ en función del BN carbonato

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

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

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

10 Fijando los valores ligados a las condiciones de ensayo, se obtiene la fórmula simplificada:

P CO₂ = valor leído en el manómetro diferencial, en mbares = P leída

V = volumen del recipiente en m³ = 0,0001

R = 8,32 (J)

T = 273 + σ(°C) = (°K).σ = Temperatura ambiente leída.

15 m = masa de producto introducido en el vaso de reacción.

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

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

El resultado obtenido es el BN_{CaCO₃} expresado en mg de KOH/g.

20 El BN aportado por los jabones metálicos de detergentes, también designado como “BN orgánico”, se obtiene por diferencia entre el BN total según la norma ASTM D2896 y el BN_{CaCO₃} medido de esta forma.

Ejemplo 2: este ejemplo tiene como objetivo describir el ensayo entálpico que permite medir la eficacia de neutralización de los lubricantes frente al ácido sulfúrico.

25 La disponibilidad o accesibilidad de los sitios básicos incluidos en un lubricante, principalmente lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos, frente a moléculas de ácido, se puede cuantificar mediante un ensayo dinámico de seguimiento de la velocidad o cinética de neutralización.

Principio:

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

A partir de estas medidas, se puede calcular un índice que cuantifica la eficacia de un lubricante según la presente invención en relación con un lubricante tomado como referencia, y para una cantidad de ácido añadida que representa un número fijo de puntos de BN que se van a neutralizar. El BN de los lubricantes que se van a ensayar está

preferentemente en exceso en relación con el BN necesario para neutralizar la cantidad de ácido añadida. Para ensayar lubricantes de BN 70, se añadirá de esa forma, en los ejemplos siguientes, una cantidad de ácido que corresponde a la neutralización de 55 puntos de BN.

- 5 El índice de eficacia se calcula así en relación con el aceite de referencia al que se atribuye el valor de 100. Es la relación entre la duración de reacción de neutralización de la referencia (S_{ref}) y de la muestra medida (S_{mes}):

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

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

- 10 La duración S es igual a la diferencia $t_f - t_i$ entre el tiempo a la temperatura de final de la reacción y el tiempo a la temperatura del comienzo de la reacción.

El tiempo t_i a la temperatura del comienzo de la reacción corresponde a la primera elevación de temperatura después del comienzo de la agitación.

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

El lubricante es más eficaz cuando conduce a duraciones de neutralización cortas y por lo tanto a un índice elevado.

Material utilizado

Las geometrías del reactor y del agitador así como las condiciones de operación se han elegido de forma que se coloque en régimen químico, en el que el efecto de las restricciones difusionales en la fase oleosa es despreciable.

- 20 En consecuencia, en la configuración del material utilizado, la altura de fluido debe ser igual al diámetro interior del reactor, y la hélice de agitación debe colocarse a aproximadamente 1/3 de la altura del fluido.

- 25 El dispositivo está formado por un reactor adiabático de tipo cilíndrico de 300 ml, cuyo diámetro interno es de 52 mm y la altura interna de 185 mm, de una varilla de agitación provista de una hélice de 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.

La posición de la hélice se fija a una distancia de aproximadamente 15 mm del fondo del reactor. El sistema de agitación está arrastrado por un motor de velocidad variable de 10 a 5.000 vueltas por minuto y por un sistema de adquisición de la temperatura en función del tiempo.

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

El sistema de agitación se regulará de forma que la reacción se produzca en régimen químico: en la configuración del presente experimento, la velocidad de rotación se regula a 2.000 vueltas por minuto, y la posición del sistema es fija.

- 35 Por otra parte, el régimen químico de la reacción también depende de la altura de aceite introducido en el DEWAR, que debe ser igual al diámetro de éste, y que corresponde en el marco de este experimento a una masa de aproximadamente 86 g del lubricante ensayado.

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.

- 40 Se introducen en el reactor 4,13 g de ácido sulfúrico concentrado a 95% y 85,6 g del lubricante que se va a ensayar, para un lubricante de BN 70.

Después de colocar el sistema de agitación en el interior del reactor de forma que el ácido y el lubricante se mezclen bien y de forma repetible entre dos ensayos, la agitación comienza para seguir la reacción química. El sistema de adquisición es permanente.

Realización del ensayo entálpico – calibración

- 45 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 para un aceite de cilindro para motor marino de dos tiempos de BN 70 (medido según la norma ASTM D-2896), que no comprende aminas grasas según la presente invención.

Este aceite se obtiene a partir de una base mineral obtenida por mezcla de un destilado 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) en una relación destilado/residuo de 3.

5 A esta base se le añade un concentrado en el que se encuentra un sulfonato de calcio sobrebasificado de BN igual a 400 mg de KOH/g, un dispersante, un fenato de calcio sobrebasificado de BN igual a 250 mg de KOH/g. Este aceite se formula específicamente para tener una capacidad de neutralización suficiente para ser utilizado con fueles de alto contenido de azufre, es decir contenidos de S superiores a 3%, incluso 3,5%.

El lubricante de referencia contiene 25,50% en masa de este concentrado. Su BN de 70 se aporta exclusivamente por los detergentes sobrebasificados (fenatos y sulfonatos sobrebasificados) contenido en dicho concentrado.

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

El tiempo de reacción de neutralización de este aceite (en adelante referencia Href) es de 10,59 segundos y su índice de eficacia de neutralización se fija en 100.

Ejemplo 3: composiciones lubricantes

Se han preparado varias composiciones lubricantes a partir de los siguientes compuestos:

- 15
- aceites de base de grupo I, para conferir un KV100 del orden de 20 cSt y KV 40 del orden de 225 a 240 cSt a las composiciones
 - detergente fenato neutro,
 - detergente fenato sobrebasificado,
 - detergente sulfonato sobrebasificado,
- 20
- monoamina oleica etoxilada,
 - oleilpropilendiamina (no etoxilada)
 - alcohol graso (mezcla de monoalcoholes grasos con cadenas grasas de C16 a C18).

25 Para cada una de las composiciones preparadas, se ha medido el BN total, según la norma ASTM D-2896, el BN carbonato, según el método descrito en el ejemplo 1, el índice de eficacia de neutralización, según el método descrito en el ejemplo 2.

También se han medido las propiedades antidesgaste de estas composiciones mediante el ensayo de desgaste Falex (medida del desgaste en µm): cuanto más pequeña es la marca del desgaste, mejores son las propiedades antidesgaste.

30 Este ensayo utiliza un tribómetro de marca Falex de pin y bloques. El lubricante que se va a ensayar está colocado en un recipiente calentado hasta la temperatura deseada. Los bloques se colocan en el entrehierro de las mandíbulas y el pin se fija sobre el mandril. El conjunto pin-bloques se sumerge en el baño de aceite. Se aplica una carga fija (en este caso de 3.760 N) sobre el conjunto pin-bloques a través de las mandíbulas y de un gato neumático. El pin se pone en rotación a una velocidad fija. Un detector de separación situado sobre el gato mide permanentemente la separación de las mandíbulas y por lo tanto el desgaste del pin y de los bloques. Este desgaste se registra y el resultado final de desgaste se da como resultado de ensayo.

35

También se ha medido la resistencia térmica de estas composiciones mediante el ensayo ECBT continuo, en el que se mide la masa de los depósitos (en mg) generados en condiciones determinadas. Cuanto menor sea esta masa, mejor será la resistencia térmica.

40 Este ensayo permite simular a la vez la estabilidad térmica y la detergencia de los lubricantes marinos. El ensayo utiliza vasos de precipitado de aluminio que simulan la forma de pistones. Estos vasos de precipitado se colocan en un contenedor de vidrio, mantenido a temperatura controlada del orden de 60°C. El lubricante se coloca en estos contenedores, a su vez equipados con un cepillo metálico, parcialmente sumergido en el lubricante. Este cepillo tiene un movimiento rotatorio a una velocidad de 1.000 rpm, lo que crea una proyección de lubricante sobre la superficie inferior del vaso de precipitado. El vaso de precipitado se mantiene a una temperatura de 310°C mediante una resistencia eléctrica calefactora, regulada por un termopar.

45

En el procedimiento aplicado y denominado ECBT Continuo, el ensayo tiene una duración de 12 horas y la proyección de lubricante es continua. Este procedimiento simula la formación de depósitos en el conjunto pistón-segundo. El resultado es el peso de depósitos medido en el vaso de precipitado.

50 Una descripción detallada de este ensayo se da en la publicación titulada "*Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France – The relevance of laboratory tests in simulating field performance*" de Jean-Philippe ROMAN, MARINE PROPULSION CONFERENCE 2000 – AMSTERDAM -29-30 de marzo de 2000.

Las composiciones **B, F, G y H** son composiciones según la invención, cuyo BN es del orden de 43 a 44.

5 Se constata que su eficacia de neutralización es idéntica incluso superior a la de referencia, un aceite de cilindro de BN 70 utilizable con fueles que tienen contenidos de azufre elevados. De esta forma, las composiciones según la invención podrían utilizarse por ejemplo como aceite de cilindro para motores marinos de 2 tiempos, con fueles cuyo contenido es del orden de 4,5% m/m. La reducción del contenido de detergente sobrebasificado (y por lo tanto de sales metálicas insolubles) que se ha hecho posible de esta forma permite también su utilización como aceite de cilindro para motores marinos de 2 tiempos, con fueles cuyo contenido es bajo, del orden de 1,5% m/m y menos.

Con respecto a las composiciones A y C, que no contienen amina alcoxilada, se constata que las propiedades de desgaste de las composiciones según la invención están muy mejoradas.

10 En las composiciones D y E, en las que el aporte de BN por las aminas es elevado (del orden de 10 a 15 puntos de BN), se constata una degradación de la resistencia térmica en relación con las composiciones según la invención.

En las composiciones I, J y K, en las que el porcentaje de BN aportado por los carbonatos es elevado (del orden de 70% y más), se constata también una degradación de la resistencia térmica en relación con las composiciones según la invención.

15 Así, las composiciones según la invención presentan la ventaja de una eficacia de neutralización que les permite ser utilizadas a la vez con fueles de alto y de bajo contenido de azufre, a la vez que presentan propiedades antidesgaste y de resistencia térmica mejoradas.

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J | K |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Detergentes neutros | 1,90 | 1,90 | 1,90 | 1,90 | 1,90 | 7,70 | 3,85 | 5,80 | 0,00 | 2,80 | 0,00 |
| Detergentes sobrebasificados | 13,65 | 13,65 | 13,65 | 13,65 | 13,65 | 9,20 | 11,10 | 11,40 | 10 | 8,60 | 12,70 |
| Amina etoxilada*** | - | 3,00 | | 6,20 | 9,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 | 3,00 |
| Diamina grasa**** | - | | 3,15 | | | | | | | | |
| Dispersante | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 |
| Antiespuma | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Alcohol graso C1618 | 0,50 | | | | | | | | | | |
| Bases grupo I | | 80,21 | 80,06 | 77,01 | 74,21 | 78,86 | 80,81 | 78,56 | 85,76 | 84,36 | 83,06 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| BN total ASTM D-2896 | 43,8 | 43,5 | | | | 43,3 | 44,2 | 43,8 | 44,8 | 43,4 | 43,1 |
| BN CaCO ₃ * | 26,7 | 25,7 | | | | 24,1 | 25,6 | 22,4 | 37,1 | 32,7 | 29,5 |
| % BN CaCO ₃ /BN total | 62% | 59% | | | | 56% | 58% | 51% | 83% | 75% | 68% |
| Índice de eficacia de neutralización** | 105 | 101 | | | | 103 | 101 | 114 | 100 | 101 | 115 |
| Desgaste Falex (µm) | 58 | 18 | 55 | 19 | 23 | 19 | 17 | 19 | | | |
| Depósito ECBT (mg) | 213 | 167 | | 191 | 334 | 148 | 158 | 122 | 334 | 256 | 248 |

* Medido según método descrito en el ejemplo 1

** Medido según método descrito en el ejemplo 2

*** BN 160

**** BN 320

20

Tabla 1: composiciones lubricantes y propiedades

Ejemplo 4

El ejemplo 3 se ha repetido en las mismas condiciones experimentales pero con otras composiciones lubricantes según la invención. Estas composiciones se preparan a partir de los siguientes compuestos:

- 5 • una mezcla de aceites de base de grupo I y de grupo II, para conferir un KV100 del orden de 20 cSt y un KV 40 del orden de 225 a 240 cSt a la composición L,
- un detergente carboxilato neutro (composición M),
- una mezcla de detergentes sobrebasificados fenato y carboxilato (composición N),
- una bis(2-hidroxietil)cocoalquilamina (composición O), en las proporciones de la tabla 2 siguiente,
- 10 • los detergentes fenatos neutros utilizados en las composiciones L, N y O son los mismos que los utilizados en el ejemplo 3,
- los detergentes sobrebasificados fenatos y sulfonato utilizados en las composiciones L, M, O son los mismos que los utilizados en el ejemplo 3,
- la amina etoxilada monoamina oleica utilizada en las composiciones L, M y O es la misma que la utilizada en el ejemplo 3.

15 Se constata que las composiciones lubricantes L a O según la invención presentan una buena eficacia de neutralización, buenas propiedades antidesgaste y resistencia térmica sea cual sea el aceite utilizado (composición L), el detergente neutro utilizado (composición M), el detergente sobrebasificado utilizado (composición N) o la amina etoxilada utilizada (composición O).

| | L | M | N | O |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Detergentes fenatos neutros | 5,80 | - | 5,80 | 5,80 |
| Detergentes carboxilatos neutros | - | 6,20 | - | - |
| Detergentes sobrebasificados fenato y sulfonato | 11,40 | 11,40 | - | 11,40 |
| Detergentes sobrebasificados fenato y carboxilato | - | - | 11,60 | - |
| Amina etoxilada monoamina oleica etoxilada*** | 3,00 | 3,00 | 3,00 | - |
| Amina etoxilada bis(2-hidroxietil)cocoalquilamina**** | - | - | - | 2,45 |
| Dispersante | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,20 |
| Antiespumante | 0,04 | 0,04 | 0,04 | 0,04 |
| Bases grupo I | - | 78,16 | 78,36 | 79,11 |
| Bases grupo I y II | 78,56 | - | - | - |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 |
| BN Total ASTM D-2896 | 43,6 | 44,2 | 43,8 | 43,9 |
| BN CaCO ₃ * | 26,7 | 27,0 | 26,7 | 27,4 |
| % BN CaCO ₃ /BN total | 61,2 | 61,1 | 61,0 | 62,4 |
| Índice de eficacia de neutralización** | 111 | 144 | 123 | 134 |
| Desgaste Falex (µm) | 28 | 33 | 21 | 27 |
| Depósito ECBT (mg) | 121 | 99 | 105 | 103 |

- 20 * Medido según el método descrito en el ejemplo 1
- ** Medido según el método descrito en el ejemplo 2
- *** BN 160 mg de KOH/g
- **** BN 196 mg de KOH/g

Tabla 2: Composiciones lubricantes y propiedades (continuación)

25

REIVINDICACIONES

1. Lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 15 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende:

- 5 (a) uno o varios aceites de base lubricantes para motor marino,
- (b) al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado mediante sales metálicas de carbonato,
- (c) al menos un detergente neutro,
- (d) una o varias aminas grasas alcoxiladas solubles en el aceite, y que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 100 y 600 miligramos de potasa por gramo,

10 en el que el porcentaje másico de aminas grasas alcoxiladas en relación con el peso total de lubricante se elige de forma que el BN aportado por estos compuestos represente una contribución comprendida entre 2 y 8 miligramos de potasa por gramo de lubricante,

15 y en el que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución de como máximo 65% del BN total, medido según la norma ASTM D2896, de dicho lubricante de cilindro, calculándose dicha contribución según el método descrito en la presente descripción en la parte experimental.

2. Lubricante de cilindro según la reivindicación 1, en el que el BN de las aminas grasas alcoxiladas determinado según la norma ASTM D-2896 está comprendido entre 120 y 500, preferentemente entre 150 y 400, preferentemente entre 200 y 300 miligramos de potasa por gramo.

20 3. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el porcentaje másico de aminas grasas alcoxiladas en relación con el peso total de lubricante se elige de forma que el BN aportado por estos compuestos representa una contribución comprendida entre 3 y 7 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente entre 3,5 y 5 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro, determinado según la norma ASTM D-2896.

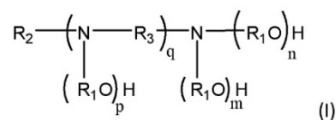
25 4. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 3, que tiene un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, superior o igual a 20, preferentemente superior a 30, ventajosamente superior a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

5. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un BN, determinado según la norma ASTM D-2896, inferior a 55 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

30 6. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el BN aportado por las sales metálicas de carbonatos representa una contribución comprendida entre 10% y 60%, preferentemente entre 20% y 55%, preferentemente entre 30% y 50%, del BN total de dicho lubricante de cilindro.

7. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la o las aminas grasas alcoxiladas solubles en el aceite se obtienen a partir de ácidos grasos que comprenden entre 16 y 18 átomos de carbono.

35 8. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la o las aminas grasas alcoxiladas responden a la fórmula general (I):



en la que:

R₁ es un radical etileno, propileno o butileno, preferentemente etileno,

40 R₂ es una cadena grasa de ácidos grasos saturados o insaturados, que comprende entre 12 y 22 átomos de carbono, preferentemente entre 16 y 18 átomos de carbono, preferentemente la cadena grasa del ácido oleico,

R₃ es un radical alquileo que comprende entre 2 y 3 átomos de carbono,

q es igual a 0 o a 1, y cuando q es igual a cero, p es igual a cero,

n, m y p son números enteros comprendidos entre 0 y 12, preferentemente entre 0 y 5, preferentemente entre 0 y 2

45 y n+m+p es estrictamente superior a cero, preferentemente comprendido entre 1 y 15, preferentemente entre 2 y 10, preferentemente entre 3 y 7, preferentemente entre 3 y 4.

9. Lubricante de cilindro según la reivindicación 8, en el que:

- $q = p = 0$
- $m+n$ está comprendido entre 2 y 5, preferentemente entre 3 y 4
- m y n son no nulos

5 10. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que los detergentes sobrebásificados (b) y los detergentes neutros (c) se eligen entre los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.

11. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que al menos un detergente sobrebásificado (b) es un sulfonato.

10 12. Lubricante de cilindro según una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que al menos un detergente neutro (c) es un fenato o un sulfonato, preferentemente un fenato.

13. Utilización de un lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueloils de contenido de azufre inferior a 1,5% m/m y con fueloils de contenido de azufre superior a 3,5% m/m en motores marinos de dos tiempos.

15 14. Utilización de un lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como lubricante de cilindro utilizable a la vez con todos los fueloils de contenido de azufre comprendido entre 0,1% m/m y 3,5% m/m en motores marinos de dos tiempos.

Figura 1

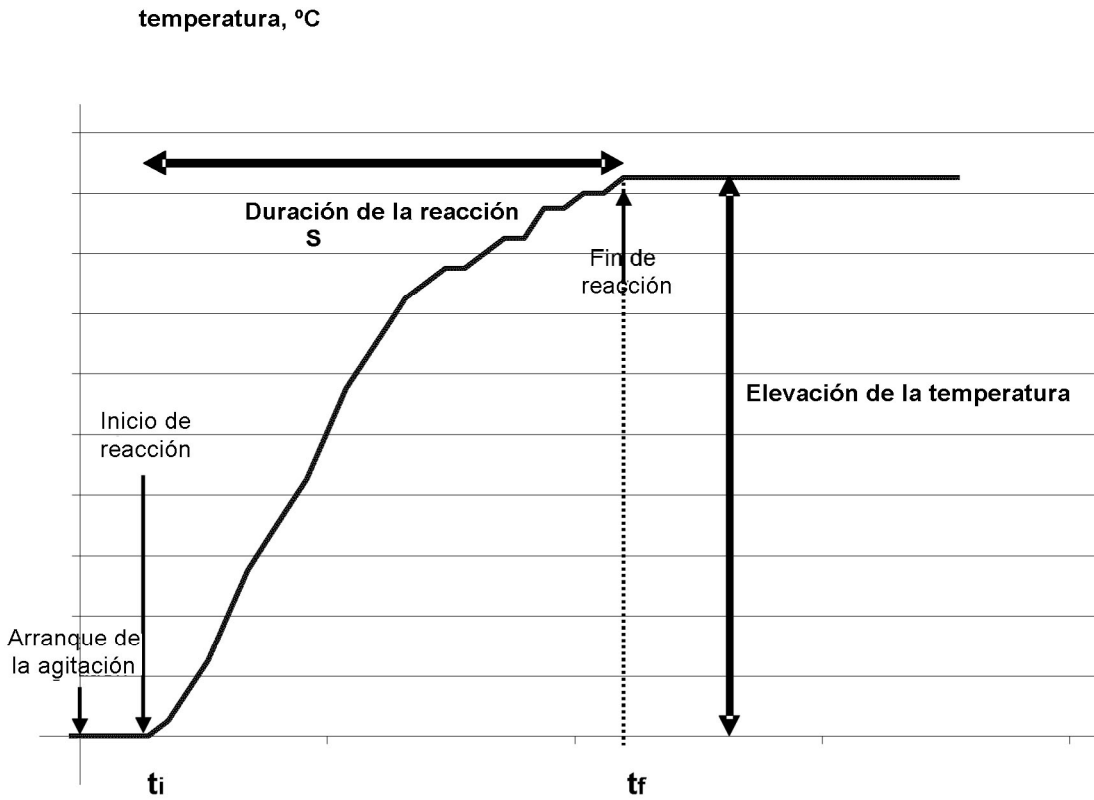


Figura 2

