



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 734 874

61 Int. Cl.:

C10M 159/20 (2006.01) C10M 159/22 (2006.01) C10N 40/25 (2006.01) C10N 30/04 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 13.11.2001 E 01204513 (4)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 08.05.2019 EP 1209219

(54) Título: Composiciones de aceite lubricante

(30) Prioridad:

27.11.2000 EP 00204222

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 12.12.2019

73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

CHAMBARD, LAURENT; DUNN, ADRIAN y GARNER, TERENCE

(74) Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

DESCRIPCIÓN

Composiciones de aceite lubricante

10

15

20

La presente invención se refiere a una composición de aceite lubricante adecuada para un motor marino (diésel) encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media.

El término "marino" no restringe los motores a los utilizados en las embarcaciones acuáticas; como se comprende en la técnica, sino que también incluye a aquellos para aplicaciones auxiliares de generación de energía y para motores de base terrestre fijos de propulsión principal de los tipos anteriores para la generación de energía.

Las composiciones de aceite lubricante (o lubricantes) para los motores de pistón tubular son conocidos y pueden denominarse aceites de motor de pistón tubular o TPEO. Son conocidos por incluir, como aditivos para mejorar su rendimiento, dispersantes sin cenizas y detergentes sobrebasificados.

El documento EP-A-0 662 508 describe el uso de una composición que incluye un concentrado de fenato sustituido con hidrocarbilo que tiene un TBN mayor que 300, y al menos uno de un salicilato sustituido con hidrocarbilo y un sulfonato sustituido con hidrocarbilo.

La composición también incluye un dispersante para reducir al mínimo la formación de depósitos en varias partes del motor.

El documento EP-A-1 046 698 enseña aceites de motor marinos diésel que comprende dispersante sin cenizas y un detergente de metal sobrebasificado derivado de uno o más tensioactivos.

Sorprendentemente, se ha descubierto que un TPEO libre de dispersante o con bajo contenido de dispersante, en el que el detergente de metal es un detergente complejo, proporciona un rendimiento excelente en el área de la limpieza del pistón.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención es una composición de aceite lubricante para un motor marino (diésel) encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media, que comprende una mezcla de:

- (A) un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal; y
- 25 (B) un aditivo detergente de metal sobrebasificado soluble aceite, en una cantidad menor, en forma de un complejo en el que el material básico del detergente se estabiliza por más de un tensioactivo, en el que al menos uno de los 'tensioactivos es un salicilato;

en la que la composición es libre de dispersante o contiene menos de 0,5% de masa, con base en la masa de las composiciones, de un dispersante; y la composición tiene un TBN en el intervalo de 8 a 100.

- 30 Un segundo aspecto de la presente invención es el uso de un aditivo (B) como se define en el primer aspecto de la presente invención en una composición de aceite lubricante que está libre de dispersantes o contiene 0,5% de masa de un agente dispersante y que tiene un TBN en el intervalo de 8 a 100, para controlar depósitos bajo la corona del pistón cuando la composición se utiliza en un motor marino encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media.
- Un tercer aspecto de la presente invención es un procedimiento para lubricar un motor marino encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media que comprende suministrar al motor la composición de aceite lubricante de acuerdo con el primer aspecto de la invención.

"Cantidad principal" significa en exceso de 50% de masa de la composición.

"Cantidad menor" significa menos de 50% de masa de la composición, tanto en relación con el aditivo indicado y en relación con el % de masa total de todos los aditivos presentes en la composición, calculado como ingrediente activo del aditivo o aditivos.

"Comprende o que comprende" o palabras afines se utilizan para especificar la presencia de características, etapas, números enteros o componentes mencionados, pero sin excluir la presencia o adición de una o más de otras características, etapas, números enteros o componentes o grupos de los mismos.

45 "TBN" (Número de Base Total) es como se mide por ASTM D2896, y el índice de viscosidad es como se define por ASTM D2270.

A continuación, se discuten en más detalle las características de la presente invención.

Motores diésel marinos

La composición de aceite lubricante de la presente invención puede ser adecuada para uso en un motor de pistón

tubular de 4 tiempos que tiene una velocidad de motor de 200 a 2000, por ejemplo, 400 a 1000, rpm, y una potencia al freno (BHP) por cilindro de 50 a 5000 tal como hasta 3000, preferentemente de 100 a 2000 o 3000.

Composición de aceite lubricante

10

45

50

55

El TBN de la composición lubricante es, de acuerdo con lo mencionado, en el intervalo de 3,5 a 100, preferentemente 8 a 100, y más preferentemente 10 a 60. Preferentemente, el índice de viscosidad de la composición lubricante es de al menos 90, más preferentemente al menos 95, y como máximo 140, tal como 120, preferentemente 110. Un intervalo de índice de viscosidad preferido es 95-115.

La composición lubricante puede, por ejemplo, tener una viscosidad cinemática a 100 °C (medida por ASTM D445) de al menos 9, preferentemente al menos 13, más preferentemente en el intervalo de 14 a 24, por ejemplo, de 14 a 22, mm²s⁻¹.

En el uso de la composición, a menudo se contamina con combustible, tal como combustible residual, en cantidades menores, lo que conduce a problemas de limpieza que surgen de la presencia de componentes de asfalteno en el combustible. La presente invención puede aliviar el problema.

(A) Aceite de viscosidad lubricante

- El aceite de viscosidad lubricante (a menudo denominado aceite lubricante) puede ser cualquier aceite adecuado para la lubricación de un motor de pistón tubular. El aceite lubricante puede ser, adecuadamente, un animal, un vegetal o un aceite mineral. Adecuadamente, el aceite lubricante es un aceite lubricante derivado del petróleo, tal como un aceite de base nafténica, base parafínica o base mixta. Alternativamente, el aceite lubricante puede ser un aceite lubricante sintético. Los aceites lubricantes sintéticos adecuados incluyen aceites lubricantes de éster sintético, que incluyen diésteres tal como adipato de di-octilo, sebacato de di-octilo y adipato de tridecilo, o aceites lubricantes de hidrocarburos poliméricos, por ejemplo, poliisobuteno líquido y poli-alfa olefinas. Comúnmente, se emplea un aceite mineral. El aceite lubricante puede comprender generalmente más que 60, típicamente más que 70% de masa de la composición, y típicamente tiene una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 a 40, por ejemplo, para 3 a 15, mm²s¹¹ y un índice de viscosidad de 80 a 100, por ejemplo 90 a 95.
- Otra clase de aceites lubricantes son los aceites hidrocraqueados, donde el procedimiento de refinación rompe aún más las fracciones de destilados medios y pesados en presencia de hidrógeno a altas temperaturas y presiones moderadas. Los aceites hidrocraqueados tienen típicamente una viscosidad cinemática a 100 °C de 2 a 40, por ejemplo, de 3 a 15, mm²s⁻¹ y un índice de viscosidad normalmente en el intervalo de 100 a 110, por ejemplo 105 a 108.
- 30 El término "base lubricante pesada" como se usa en la presente memoria se refiere a aceites base que son productos desasfaltados, extraídos por disolventes, de residuos al vacío que tienen generalmente una viscosidad cinemática a 100 °C de 28 a 36 mm²s-¹ y se utilizan típicamente en una proporción de menos de 30, preferentemente menos de 20, más preferentemente menos de 15, más preferentemente menos de 10, tal como menos de 5% de masa, con base en la masa de la composición.
- Las composiciones son totalmente libres de dispersantes o contienen menos de 0,5% de masa de dispersante. Más preferentemente, las composiciones incluyen menos de 0,4, más preferentemente menos de 0,3, más preferentemente menos de 0,2, incluso más preferentemente menos de 0,1 y lo más preferentemente menos de 0,01% de masa de dispersante. Un dispersante es un aditivo para una composición lubricante cuya función principal es mantener los contaminantes sólidos y líquidos en suspensión, de ese modo volviéndolos pasivos ellos y reduciendo los depósitos en el motor al mismo tiempo que reduciendo las deposiciones de lodo. Así, por ejemplo, un dispersante mantiene en suspensión sustancias insolubles en aceite que resultan de la oxidación durante el uso del aceite lubricante, evitando así la floculación de lodos y la precipitación o deposición en partes metálicas del motor.
 - La composición incluye preferentemente menos de 0,015%, preferentemente menos de 0,011%, más preferentemente menos de 0,007%, incluso más preferentemente menos de 0,004%, y más preferentemente menos de 0,0004%, en masa de nitrógeno.

Una clase notable de dispersantes son los "sin cenizas", lo que significa un material orgánico no metálico que no forma sustancialmente ninguna ceniza en la combustión, en contraste con los materiales que contienen metales, y que, por lo tanto, forman cenizas. Los dispersantes sin cenizas comprenden un hidrocarburo de cadena larga con una cabeza polar, la polaridad se deriva de la inclusión de, por ejemplo, un átomo de O, P o N. El hidrocarburo es un grupo oleófilo que confiere solubilidad en aceite, que tiene, por ejemplo, 40 a 500 átomos de carbono. Así, los dispersantes sin cenizas pueden comprender una cadena principal de hidrocarburo polimérico soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con las partículas a dispersar.

(B) Detergente metal complejo sobrebasificado

Un detergente es un aditivo que reduce la formación de depósitos en los pistones, por ejemplo, depósitos de barnices y lacas a alta temperatura, en motores; tiene propiedades neutralizadoras de ácido y es capaz de mantener los sólidos

ES 2 734 874 T3

finamente divididos en suspensión. Se basa en "jabones" de metal, es decir sales de metal de compuestos ácidos orgánicos, a menudo denominados tensioactivos.

El detergente comprende una cabeza polar con una cola hidrófoba larga, la cabeza polar comprende una sal de metal del ácido en el compuesto. Se incluyen grandes cantidades de una base de metal por reacción de un exceso de un compuesto de metal, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono para dar un detergente sobrebasificado que comprende detergente neutralizado como capa exterior de una micela de metal base (por ejemplo, carbonato). Los detergentes sobrebasificados de la presente invención pueden tener un TBN en el intervalo de 200 a 500, preferentemente de 250 a 400.

Como se ha mencionado, el detergente está en forma de un complejo en el que el material básico se estabiliza por más de un tensioactivo. Por lo tanto, los complejos se distinguen de mezclas de dos o más detergentes sobrebasificados separados, un ejemplo de tal mezcla es una de un detergente de salicilato sobrebasificado con un detergente de fenato sobrebasificado.

La técnica describe ejemplos de detergentes complejos sobrebasificados. Por ejemplo, la Publicaciones de Solicitud de Patente Internacional Núm. 97/6643/4/5/6 y 7 describen complejos híbridos hechos por la neutralización de una mezcla de más de un compuesto ácido orgánico con un compuesto de metal básico, y después por sobrebasificación. Las micelas básicas individuales del detergente se estabilizan por una pluralidad de tensioactivos.

El documento EP-A-0 750 659 describe un complejo de fenato de salicilato de calcio hecho por la carboxilación de un fenato de calcio y después por la sulfuración y sobrebasificación de la mezcla de salicilato de calcio y fenato de calcio. Tales complejos pueden denominarse "fenalatos"

20 El metal puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, por ejemplo, sodio, potasio, litio, calcio, y magnesio. Se prefiere calcio.

Los tensioactivos que pueden usarse incluyen carboxilatos orgánicos, tal como salicilatos, no sulfurados o sulfurados; sulfonatos; fenatos, no sulfurados o sulfurados; tiofosfonatos; y naftenatos. Por ejemplo, los tensioactivos pueden ser salicilato y fenato.

Los tensioactivos para el sistema tensioactivo del detergente de metal sobrebasificado pueden contener al menos un grupo hidrocarbilo, por ejemplo, como sustituyente en un anillo aromático. El término "hidrocarbilo" como se usa en la presente memoria significa que el grupo en cuestión está compuesto principalmente por átomos de hidrógeno y carbono y está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono, pero sin excluir la presencia de otros átomos o grupos en una proporción insuficiente para restar importancia a las características sustancialmente hidrocarbonadas del grupo. Ventajosamente, los grupos hidrocarbilo en los tensioactivos para uso de acuerdo con la presente invención son grupos alifáticos, preferentemente grupos alquilo o alquileno, especialmente grupos alquilo, que pueden ser lineales o ramificados. El número total de átomos de carbono en los tensioactivos debe ser al menos suficiente para impactar sobre la solubilidad en aceite deseada.

El detergente complejo se puede usar en una proporción en el intervalo de 0,1 a 30, preferentemente de 2 a 15 o a 20% de masa con base en la masa de la composición de aceite lubricante.

Otros aditivos, tal como los conocidos en la técnica, se pueden incorporar en las composiciones de aceite lubricante de la invención. Pueden, por ejemplo, incluir otros detergentes de metal sobrebasificados que no son detergentes complejos, por ejemplo, fenatos o salicilatos de metal alcalinotérreo (por ejemplo, Ca o Mg); agentes antidesgaste; antioxidantes; reductores del punto de escurrimiento; antiespumantes; y/o desemulsionantes. De estos, los aditivos antidesgaste se describen con más detalle a continuación:

Aditivos antidesgaste

15

35

40

45

50

Las sales de metal de ditiofosfato de dihidrocarbilo constituyen una clase conocida de aditivo antidesgaste. El metal en el metal de ditiofosfato de dihidrocarbilo puede ser un metal alcalino o alcalinotérreo, o aluminio, plomo, estaño, molibdeno, manganeso, níquel o cobre. Se prefieren las sales de zinc, preferentemente en el intervalo de 0,1 a 1,5, preferentemente 0,5 a 1,3% de masa con base en la masa total de la composición de aceite lubricante.

Se pueden preparar de acuerdo con técnicas conocidas formando en primer lugar un ácido dihidrocarbil ditiofosfórico (DDPA), normalmente por reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P2S5 y luego por neutralización del DDPA formado con un compuesto de zinc. Por ejemplo, un ácido ditiofosfórico se puede hacer mediante la reacción de mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar múltiples ácidos ditiofosfóricos que comprenden grupos hidrocarbilo que son de carácter enteramente secundario y grupos hidrocarbilo que son de carácter enteramente primario. Para hacer la sal de zinc, puede usarse cualquier compuesto básico o neutro de zinc, pero en forma más general se emplean los óxidos, hidróxidos y carbonatos. Los aditivos comerciales contienen frecuentemente un exceso de zinc debido al uso de un exceso del compuesto básico de zinc en la reacción de neutralización.

55 Los ditiofosfatos de dihidrocarbilo de zinc preferidos son sales solubles en aceite de ácidos dihidrocarbil ditiofosfóricos

y puede estar representados por la siguiente fórmula:

 $[(RO) (R^1O) P(S)S]_2 Zn$

en la que R y R¹ pueden ser radicales hidrocarbilo iguales o diferentes que contienen de 1 a 18, preferentemente de 2 a 12, átomos de carbono y que incluyen radicales tal como alquilo, alquenilo, arilo, arilalquilo, alcarilo y radicales cicloalifáticos. Son particularmente preferidos como grupos R y R¹ grupos alquilo de 2 a 8 átomos de carbono. Así, los radicales pueden ser, por ejemplo, etilo, n-propilo, 1-propilo, n-butilo, 1-butilo, sec-butilo, amilo, n-hexilo, n-octilo, decilo, dodecilo, octadecilo, 2-etilehexilo, fenilo, butilfenilo, ciclohexilo, metilciclopentilo, propenilo, butenilo. Con el fin de obtener solubilidad en aceite, el número total de átomos de carbono (es decir, en R y R¹) en el ácido ditiofosfórico será generalmente 5 o más. Por consiguiente, el ditiofosfato de dihidrocarbilo de zinc puede comprender dialquilditiofosfatos de zinc.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden el aditivo o aditivos, a través de los que el aditivo (B) y otros aditivos, si han de proporcionarse, se pueden añadir simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante (o aceite de base) para formar la composición de aceite lubricante.

La disolución de los paquetes de aditivos en el aceite lubricante puede facilitarse por disolventes y mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial. Los paquetes de aditivos se formulan típicamente para contener los aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función prevista en la formulación final cuando los paquetes de aditivos se combinan con una cantidad predeterminada de lubricante de base. Por lo tanto, el aditivo (B) y otros, si han de proporcionarse, pueden mezclarse con pequeñas cantidades de aceite de base u otros disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, con base en el paquete de aditivos, de, por ejemplo, 2,5 a 90, preferentemente de 5 a 75, lo más preferentemente de 8 a 60% de masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite de base.

Las formulaciones finales pueden contener típicamente aproximadamente 5 a 40% de masa de los paquetes de aditivos, siendo el resto aceite de base.

25 El término "ingrediente activo" (a.i.) como se usa en la presente memoria se refiere al material aditivo que no es diluyente.

Los términos "soluble en aceite" o "dispersable en aceite" como se usa en la presente memoria no indican necesariamente que los compuestos o aditivos son solubles, disolubles, miscibles o capaces de ser suspendidos en el aceite de base en todas las proporciones. Sin embargo, esto sí significa que son, por ejemplo, solubles o dispersables establemente en aceite en una medida suficiente para ejercer su efecto deseado en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede permitir también la incorporación de niveles más altos de un aditivo particular, si se desea.

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

35 Ejemplos

30

10

Los siguientes ejemplos ilustran, pero sin limitar de ninguna manera, la invención.

Componentes

Los componentes utilizados en los ejemplos fueron los siguientes:

Detergentes de metal sobrebasificados

- 40 B1 un salicilato de calcio que tiene un TBN de 168
 - B2 un salicilato de calcio que tiene un TBN de 280
 - B3 un salicilato de calcio que tiene un TBN de 300
 - B4 un fenato de calcio que tiene un TBN de 250
- un complejo de salicilato/fenato de calcio que tiene un TBN de 270 hecho por la sulfuración y luego
 sobrebasificación de una mezcla de salicilato de calcio y fenato de calcio, por ejemplo, como se describe en el documento EP-A-750 659
 - B6 un complejo híbrido de salicilato/fenato de calcio que tiene un TBN de 325 hecho por la sobrebasificación de una mezcla de ácido salicílico, un fenol y un compuesto básico de calcio, por ejemplo, como se describe en las Publicaciones de Solicitud Internacional de Patente Núm. 9746643/4/5/6 y 7.

Dispersante

5

10

D - una succinimida de poliisobuteno

Composición lubricante y pruebas

Las composiciones lubricantes, como aceites lubricantes de motor marino diésel de pistón tubular, se prepararon mediante la mezcla con un aceite de base de uno o más de los componentes 81 a 86 y opcionalmente el dispersante (D). La mezcla se llevó a cabo a temperatura elevada. Se prepararon cuatro composiciones, dos (Aceites 1 y 2) son los aceites de la presente invención, y dos (Aceites de Referencia 1 y 2) son para comparación. El Aceite de Referencia 3, un aceite lubricante de motor diésel marino de pistón tubular comercialmente disponible, también se probó para los propósitos de comparación. Los cinco aceites tienen un TBN de 30; que comprende los siguientes aditivos, una tilde indica la presencia del aditivo:

ACEITE	B1	B2	В3	B4	B5*	B6*	D
Aceite 1			1			1	
Aceite 2						1	
Aceite de Referencia 1	✓			1			
Aceite de Referencia 2	1	1		1			1
Aceite de Referencia 3					✓		1

D, cuando está presente, excede 1% de masa del aceite,

Cada aceite contiene otros componentes aditivos tal como los descritos en la presente.

Cada aceite se probó mediante su uso para lubricar un motor de prueba de laboratorio Caterpillar/AVL 1Y540 de un solo cilindro, que opera con combustible pesado, durante 96 horas a condiciones de velocidad y carga constantes (1400 rpm, BMEP 18,2 bar). Al final de la prueba, se desmontó el pistón del motor y se clasificó visualmente de acuerdo con el procedimiento de clasificó CRC descrito en el CRC Manual No. 18 (1991), Capítulo V titulado "Modified CRC Diesel Piston Rating Method".

Cada aceite se clasificó para la limpieza bajo la corona del pistón. Esta área es particularmente propensa a acumular depósitos, y, por lo tanto, es de particular e importante interés en la evaluación del rendimiento del lubricante.

Después de cada prueba, el pistón se limpió, se volvió a montar en el motor, y el motor se lavó abundantemente con disolvente.

Resultados

20

25

La tabla a continuación resume los resultados, expresados como deméritos ponderados. Los valores más bajos indican un rendimiento superior.

ACEITE	BAJO LA CORONA				
Aceite 1	108,4				
Aceite 2	114,1				
Aceite de Referencia 1	192				
Aceite de Referencia 2	193,5*				
	(estándar: 9,19)				
Aceite de Referencia 3	235,9				

^{*} Promedio de tres pruebas. Todos los demás son resultados de pruebas individuales.

Los resultados demuestran la superioridad de ambos aceites de la presente invención en el área bajo la corona del pistón.

^{*} indica un detergente complejo.

REIVINDICACIONES

- 1. Una composición de aceite lubricante para un motor marino encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media, que comprende una mezcla de:
 - (A) un aceite de viscosidad lubricante, en una cantidad principal; y

10

- 5 (B) un aditivo detergente de metal sobrebasificado soluble aceite, en una cantidad menor, en forma de un complejo en el que el material básico del detergente se estabiliza por más de un tensioactivo, en el que al menos uno de los 'tensioactivos es un salicilato;
 - la composición es libre de dispersante o contiene menos de 0,5% de masa, con base en la masa de la composición, de un dispersante; y la composición tiene un TBN en el intervalo de 8 a 100 medido por ASTM D2896.
 - 2. La composición de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 1, en el que el otro tensioactivo es un fenato.
 - 3. La composición de acuerdo con lo reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que en (B) el detergente de metal es un detergente de calcio.
- 4. La composición de acuerdo con lo reivindicado en la reivindicación 3, que comprende además un aceite combustible con un contenido de combustible residual, en una cantidad menor.
 - 5. El uso de aditivo (B) de acuerdo con lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en una composición de aceite lubricante que está libre de dispersante o contiene menos de 0,5% de masa de un dispersante y que tiene un TBN en el intervalo de 8 a 100, para controlar depósitos bajo la corona del pistón cuando la composición se utiliza en un motor marino encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media.
- 20 6. El procedimiento para lubricar un motor marino encendido por compresión de un pistón tubular de 4 tiempos de velocidad media que comprende suministrar al motor la composición de aceite lubricante de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.