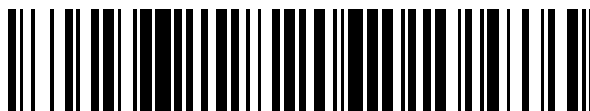


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 189**

51 Int. Cl.:

**C10M 129/70** (2006.01)  
**C10M 163/00** (2006.01)  
**C10N 10/02** (2006.01)  
**C10N 10/04** (2006.01)  
**C10N 30/04** (2006.01)  
**C10N 30/12** (2006.01)  
**C10N 40/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2009 PCT/FR2009/000287**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2009 WO09125083**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2009 E 09731363 (9)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2019 EP 2271731**

54 Título: **Lubricante marino**

30 Prioridad:

**20.03.2008 FR 0801532**

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

**24.02.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DOYEN, VALÉRIE y  
 HERAULT, CHANTAL**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 744 189 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 marino

**Campo**

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

**Antecedentes tecnológicos de la invención**

- 10 Los aceites marinos utilizados en los motores de 2 tiempos lentos con culata son de dos tipos. Los aceites de cilindros, por un lado, que aseguran la lubricación del conjunto pistón-cilindro, y los aceites del sistema, por otro lado, que aseguran la lubricación de todas las partes en movimiento fuera del conjunto pistón-cilindro. Dentro del conjunto pistón-cilindro, los residuos de combustión que contienen gases ácidos están en contacto con el aceite lubricante.

- 15 Los gases ácidos se forman a partir de la combustión de los fuelóleos; estos son especialmente óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), que se hidrolizan después durante el contacto con la humedad presente en los gases de combustión y/o en el aceite. Esta hidrólisis genera ácido sulfuroso ( $\text{HSO}_3$ ) o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

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

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

- 25 Por lo tanto, cuanto más elevado sea el contenido de azufre de un fuelóleo, más elevado debe ser el BN de un aceite marino. Esta es la razón por la que se encuentran en el mercado aceites marinos con BN que varía de 5 a 100 mg de KOH/g.

Las preocupaciones medioambientales han producido en ciertas zonas y especialmente en las zonas costeras, exigencias en materia de limitación de la tasa de azufre en los fuelóleos utilizados por los barcos.

- 30 Así, el Reglamento MARPOL Anexo 6 (Convenio para la Prevención de la Contaminación del Aire por los buques) de la OMI (Organización Marítima Internacional) ha entrado en vigor en mayo de 2005. Establece un contenido máximo de azufre de 4,5 % p/p de los fuelóleos pesados así como la creación de zonas de control de las emisiones de óxidos de azufre, denominadas SECA (zonas de control de emisión de  $\text{SO}_x$ ). Los barcos que entran en estas zonas deben utilizar combustibles con un contenido máximo de azufre de 1,5 % p/p o cualquier otro tratamiento alternativo con el fin de limitar las emisiones de  $\text{SO}_x$  para respetar los valores especificados. La notación % p/p designa el porcentaje en peso de un compuesto con respecto al peso total de fuelóleo o composición lubricante en la que está incluido.

Las embarcaciones que efectúan rutas transcontinentales utilizarán entonces varios tipos de fuelóleo pesado en función de las exigencias ambientales locales, y esto les permite optimizar su coste de operación.

- 40 Así la mayor parte de los barcos portacontenedores actualmente en construcción prevén la utilización de varias cubetas de suministro, para un fuelóleo de "alta mar" con un contenido de azufre elevado, por un lado y para un fuelóleo 'SECA' con un contenido de azufre inferior o igual a 1,5 % p/p por otro lado.

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

- 45 Actualmente, en presencia de fuelóleo con alto contenido de azufre (3,5 % p/p y superior), se utilizan lubricantes marinos que tienen un BN del orden de 70.

En presencia de un fuelóleo con bajo contenido de azufre (1,5 % p/p y menor), se utilizan lubricantes marinos que tienen un BN del orden de 40.

- 50 En estos dos casos, se alcanza entonces una capacidad de neutralización suficiente puesto que se alcanza la concentración necesaria en los sitios básicos aportados por los detergentes sobrebasificados del lubricante marino, pero es necesario cambiar el lubricante en cada cambio de tipo de fuelóleo.

Además, cada uno de estos lubricantes tiene limitaciones de utilización resultantes de las siguientes observaciones: la utilización de un lubricante de cilindros de BN 70 en presencia de un fuelóleo de bajo contenido en azufre (1,5 % p/p y menor) y a una tasa de engrase fija, crea un exceso importante de sitios básicos (BN fuerte) y un riesgo de desestabilización de las micelas de detergente sobrebásificado no utilizadas, que contienen sales metálicas insolubles. Esta desestabilización da como resultado la formación de depósitos de sales metálicas insolubles (por ejemplo, carbonato de calcio), principalmente sobre la corona de pistón, y a largo plazo puede llevar a un riesgo de desgaste excesivo de tipo pulido de la camisa.

Como resultado, la optimización de la lubricación del cilindro de un motor de 2 tiempos lento requiere la selección del lubricante con el BN adaptado al fuelóleo y a las condiciones operativas del motor. Esta optimización reduce la flexibilidad de operación del motor y exige una tecnología avanzada por parte de la tripulación para definir las condiciones bajo las cuales se debe realizar la transición de un tipo de lubricante a otro.

Con el fin de simplificar las maniobras, sería por lo tanto deseable disponer de un único lubricante de cilindros para motores marinos de dos tiempos que sea utilizable a la vez con fuelóleos de alto contenido en azufre y con fuelóleos de bajo contenido en azufre

## 15 **Resumen de la invención**

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

Para ello, la presente invención propone un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende un aceite de base lubricante para motor marino y al menos un detergente sobrebásificado a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, caracterizado porque contiene además una cantidad de 0,01 % a 10 %, preferiblemente de 0,1 % a 2 % en peso con respecto al peso total del lubricante, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los monoésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de monoalcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono, y los diésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.

De forma sorprendente, el solicitante ha constatado que la introducción de ciertos tipos de compuestos tensioactivos en una formulación convencional de lubricante de cilindros que tiene un BN determinado, lleva a aumentar fuertemente la eficacia de dicho lubricante convencional frente a la neutralización del ácido sulfúrico formado durante la combustión de todo tipo de fuelóleos cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % en un motor marino de 2 tiempos. La mejora del rendimiento afecta en particular a la velocidad o cinética de neutralización del ácido sulfúrico formado que se aumenta sensiblemente.

Este diferencial de rendimiento entre un lubricante tradicional de referencia y el mismo lubricante al que se ha añadido tensioactivo se caracteriza por un índice de eficacia de neutralización medido con ayuda del test entálpico descrito en los ejemplos que siguen.

Además, el solicitante ha constatado que la introducción de estos compuestos tensioactivos no tiene efecto o presenta un efecto despreciable sobre el valor inicial del BN de dicho lubricante medido por la norma ASTM D-2896.

En efecto, el solicitante ha observado que el BN no parece ser el único criterio determinante para la adaptabilidad del lubricante al contenido en azufre del fuelóleo utilizado. Aunque proporciona una indicación sobre el potencial de neutralización, el BN no es necesariamente representativo de la disponibilidad ni de la accesibilidad de los sitios básicos constitutivos del BN frente a las moléculas de ácido a neutralizar.

Así sin querer quedar vinculado a ninguna teoría, se puede considerar que estos compuestos tensioactivos no aportan por sí mismos una basicidad suplementaria al lubricante en el que han sido disueltos. Al contrario, su balance hidrófilo/lipófilo (HLB) lleva a hacer más accesibles, durante su introducción en un lubricante de BN dado, los sitios básicos contenidos en los detergentes sobrebásificados del lubricante, y por ello a hacer más eficaz la reacción de neutralización del ácido sulfúrico formado durante la combustión del fuelóleo.

Esto permite formular un lubricante de cilindros para motor marino de 2 tiempos conveniente a la vez para los fuelóleos de alto contenido en azufre y para los fuelóleos de bajo contenido en azufre.

Con preferencia, la presente invención propone un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado comprendido en el intervalo de 40 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente de 45 a 60, y preferiblemente de 50 a 58.

Según un modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 47 y 53, y preferiblemente es igual a 50.

Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 54 y

56, y preferiblemente es igual a 55.

O incluso, el BN de los lubricantes según la presente invención puede estar comprendido entre 55 y 59, preferiblemente comprendido entre 56 y 58, y preferiblemente es igual a 57.

5 Según un modo de realización, los compuestos (A) se seleccionan entre los diésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.

Con preferencia, los compuestos (A) son ésteres de ácidos grasos saturados seleccionados entre los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico.

10 Con preferencia, los compuestos (A) son ésteres de alcoholes seleccionados entre etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol.

Son preferibles los ésteres de los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico y de etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol, en particular los mono y diésteres.

15 Según un modo de realización, el lubricante de cilindros comprende uno o varios aditivos funcionales seleccionados entre los aditivos dispersantes, antidesgaste, aditivos antiespuma, aditivos antioxidantes y/o antiherrumbre.

Según un modo de realización, el lubricante de cilindros comprende al menos un detergente sobrebásificado seleccionado del grupo constituido por los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes sobrebásificados mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes, especialmente el lubricante de cilindros comprende al menos 10 % de uno o varios compuestos detergentes sobrebásificados.

20 Según un modo de realización, los detergentes sobrebásificados son compuestos a base de metales seleccionados del grupo constituido por calcio, magnesio, sodio o bario, preferiblemente calcio o magnesio.

25 Según un modo de realización, los detergentes están sobrebásificados por sales metálicas insolubles seleccionadas del grupo de los carbonatos, hidróxidos, oxalatos, acetatos, glutamatos de metales alcalinos y alcalinotérreos. Con preferencia, los detergentes sobrebásificados son carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos o incluso al menos uno de los detergentes está sobrebásificado por carbonato de calcio.

Según otro modo de realización, el lubricante de cilindros comprende al menos 0,1 % de un aditivo dispersante seleccionado de la familia de las succinimidias PIB.

30 Otro objetivo de la invención es la utilización de un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende un aceite de base lubricante para motor marino y al menos un detergente sobrebásificado a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, caracterizado porque contiene además una cantidad de 0,01 % a 10 % en peso con respecto al peso total del lubricante, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los ésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono como lubricante de cilindros único utilizable con todo tipo de fuelóleos cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p, preferiblemente cuyo contenido en azufre está comprendido de 0,5 % a 4 % p/p o como lubricante de cilindros único utilizable a la vez con fuelóleos de contenido en azufre inferior a 1,5 % p/p y con fuelóleos de contenido en azufre superior a 3 % p/p o para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósitos de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de todo tipo de fuelóleo cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p.

40 Con preferencia, el lubricante de cilindros único es utilizable a la vez con fuelóleos de contenido en azufre inferior a 1,5 % p/p y con fuelóleos de contenido en azufre superior a 2,5 % p/p

Con preferencia, el lubricante de cilindros único es utilizable a la vez con fuelóleos de contenido en azufre inferior a 1 % p/p y con fuelóleos de contenido en azufre superior a 2,5 % p/p

45 Según otro objetivo la invención se refiere a la utilización de uno o varios compuestos seleccionados entre los ésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono, como agentes tensioactivos en un lubricante de cilindros que tiene un BN medido por la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, para mejorar la eficacia de dicho lubricante de cilindros frente a la velocidad de neutralización del ácido sulfúrico formado a lo largo de la combustión de todo tipo de fuelóleos cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p en un motor marino de dos tiempos.

50 Con preferencia el agente tensioactivo está presente en cantidad de 0,01 % a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 % a 2 % en peso con respecto al peso total del lubricante.

Según otro objetivo la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un lubricante tal como el descrito

anteriormente en el cual el compuesto (A) es añadido como un compuesto distinto del lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, y que comprende eventualmente uno o varios aditivos funcionales o por dilución de un concentrado de aditivos para lubricante marino en el cual está incorporado el compuesto (A).

- 5 Según otro objetivo la invención se refiere a un concentrado de aditivos, para lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, comprendiendo dicho concentrado de 0,05 % a 30 %, preferiblemente de 0,5 % a 25 % o comprendiendo de 15 % a 80 % en peso con respecto al peso total del concentrado de aditivos, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los diésteres de ácidos grasos saturados que contienen al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que contienen como máximo 6 átomos de carbono.

Con preferencia, en los concentrados de aditivos según la invención, los ésteres son diésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.

- 15 Con preferencia, los compuestos (A) de los concentrados de aditivos según la invención son ésteres de ácidos grasos saturados seleccionados entre los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico.

Con preferencia, los compuestos (A) de los concentrados de aditivos según la invención son ésteres de alcoholes seleccionados entre etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol.

- 20 Son preferibles, en los concentrados de aditivos según la invención, los ésteres de los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico y de etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol, en particular los diésteres de los ácidos y alcoholes citados anteriormente.

#### **Descripción detallada de la invención.**

Los ésteres como tensioactivos:

- 25 Los tensioactivos son moléculas que tienen por una parte una cadena de carácter lipófilo (o hidrófobo) y por otra parte un grupo de carácter hidrófilo (o cabeza polar).

- 30 Los ésteres utilizados en la invención son tensioactivos no iónicos cuya cabeza polar hidrófila está representada por el motivo formado por los grupos ésteres y los eventuales grupos hidroxilo no esterificados que deben estar por lo tanto suficientemente próximos unos de otros para constituir dicha "cabeza polar". Así en los ésteres según la invención, las funciones ésteres están en número limitado, preferiblemente una o dos, y están preferiblemente a una distancia máxima unas de otras de cuatro átomos de carbono contados del lado del oxígeno de la función éster.

Los grupos hidroxilo no esterificados están igualmente en número limitado, preferiblemente no más de cuatro, y situados en posición beta o gamma con respecto al oxígeno del grupo COO de la función o funciones ésteres.

- 35 La parte lipófila está representada por una o varias, preferiblemente como máximo dos cadenas carbonadas procedentes de los ácidos grasos, que deben tener por lo tanto suficientes átomos de carbono para conferir un carácter lipófilo suficiente a la molécula y estar preferiblemente exentas de grupo polar y de insaturación.

En la invención, los ésteres se utilizan solos o en mezcla y se seleccionan entre los monoésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono y de monoalcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono,

- 40 - los diésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.

Por otro lado, la cadena alifática de los ácidos grasos saturados comprende con preferencia de 14 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 20 átomos de carbono. La cadena alifática de estos ácidos grasos es preferiblemente lineal, eventualmente sustituida, preferiblemente con grupos metilo, etilo o propilo.

- 45 Estos ácidos se seleccionan por ejemplo y con preferencia, entre los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico.

- 50 Los alcoholes de los ésteres según la invención tienen como máximo 6 átomos de carbono. Estos son mono o polialcoholes, lineales o ramificados. Preferiblemente son como máximo tetraalcoholes. Estos alcoholes se seleccionan con preferencia entre etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol.

Son preferibles los ésteres de los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico y de etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, neopentilglicol, glicerol,

pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol, en particular los monoésteres y diésteres.

Entre los ésteres preferidos, se pueden citar por ejemplo los ésteres metílicos del ácido esteárico, el monoestearato de glicerol, los monoésteres y diésteres de neopentilglicol o de etilenglicol y de los ácidos margárico y esteárico.

5 Debido a sus propiedades tensioactivas débiles o a su carácter lipófilo fuerte, estos compuestos se estabilizan en solución en la matriz del aceite y tienen tendencia a desplazar los equilibrios químicos en el seno de los detergentes sobrebásificados. Como resultado, los sitios básicos aportados por los detergentes sobrebásificados son más accesibles, lo que hace que sea más eficaz la reacción de neutralización del ácido sulfúrico por estos sitios básicos aportados por los detergentes sobrebásificados.

10 Por otro lado se observa que estos compuestos no aportan por sí mismos una basicidad suplementaria al lubricante en el que se disuelven.

Las cantidades de tensioactivos utilizadas en la invención varían de 0,01 % a 10 % en peso con respecto al peso total del lubricante.

15 Ya que la viscosidad o el nivel de gelificación del lubricante final puede variar según la naturaleza del éster o ésteres elegidos, se utilizará preferiblemente una cantidad comprendida en el intervalo que va de 0,1 % a 2 % en peso de uno o varios ésteres con respecto al peso total del lubricante. Se podrá así conservar en el lubricante marino final según la invención, un grado de viscosidad conforme a las especificaciones de uso.

BN de los lubricantes según la presente invención.

20 El BN de los lubricantes según la presente invención es aportado por los detergentes sobrebásificados a base de metales alcalinos o alcalinotérreos. El valor de este BN, medido según la norma ASTM D-2896 puede variar de 5 a 100 mg de KOH/g en los lubricantes marinos.

Se elegirá un lubricante con valor de BN fijado en función de las condiciones de utilización de dichos lubricantes y, especialmente según el contenido en azufre del fuelóleo utilizado y en asociación con los lubricantes de cilindros.

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

25 Como resultado, los lubricantes de cilindros para motores marinos de dos tiempos según la invención tienen un BN superior o igual a 40, preferiblemente comprendido de 40 a 70.

30 Según un modo preferido de realización de la invención, la formulación de lubricante tiene un nivel de BN, medido según la norma ASTM D-2896, intermedio entre los niveles requeridos para los contenidos límites en azufre de los fuelóleos utilizados normalmente, es decir un BN comprendido entre 45 y 60, con preferencia de 50 a 58, preferiblemente igual a 57, o incluso 55.

Según un modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 47 y 53, preferiblemente igual a 50.

Según otro modo de realización, el BN de los lubricantes según la presente invención está comprendido entre 54 y 56, preferiblemente igual a 55.

35 O incluso, el BN de los lubricantes según la presente invención puede estar comprendido entre 55 y 59, preferiblemente comprendido entre 56 y 58, preferiblemente igual a 57.

40 Las formulaciones de lubricantes según la invención que incluyen tensioactivos tipo ésteres tales como los descritos anteriormente, permiten un aumento de la accesibilidad de los sitios básicos aportados por los detergentes sobrebásificados, para neutralizar el ácido de forma al menos tan eficaz como las formulaciones convencionales de BN más elevado.

Por ejemplo una formulación de lubricante según la invención que tiene un BN de 55, o 57 tendrá al menos la misma eficacia de neutralización del ácido sulfúrico que una formulación tradicional de BN 70.

Los aceites convencionales de BN 55 o 57, así reformulados según la invención permiten prevenir correctamente los problemas de corrosión durante el empleo de fuelóleos de alto contenido en azufre (del orden de 3 % p/p o más).

45 Un aceite según la presente invención permite igualmente una reducción de la formación de depósitos de sales metálicas insolubles que aportan el sobrebásificado (por ejemplo  $\text{CaCO}_3$ ) durante la utilización de fuelóleos de bajo contenido en azufre (1,5 % p/p y menos, por ejemplo menos de 1 %), esta reducción está relacionada directamente con la disminución del BN hecha posible en la presente configuración de formulación.

50 Asimismo, los lubricantes según la presente invención conservan una capacidad de detergencia suficiente cuando son formulados a la vez para una utilización con fuelóleos a base de alto contenido en azufre, puesto que sus BN (y

por lo tanto la cantidad de detergentes presente) pueden estar fijados a un nivel intermedio entre el requerido para las dos categorías de fuelóleos.

5 Con preferencia, los lubricantes según la presente invención no están en forma de emulsión ni de microemulsión de aceite en agua o agua en aceite donde el BN es esencialmente aportado por los compuestos presentes en la fase acuosa.

Los detergentes sobrebasificados.

Los detergentes sobrebasificados utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención son bien conocidos por los expertos en la técnica.

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

Los detergentes se seleccionan preferiblemente 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 preferiblemente calcio, magnesio, sodio o bario.

15 Estas sales metálicas pueden contener el metal en una cantidad aproximadamente estequiométrica o bien en exceso (en cantidad superior a la cantidad estequiométrica). En este último caso, se trata de los detergentes denominados sobrebasificados.

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

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

25 Los detergentes sobrebasificados 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.

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

30 Por lo tanto, se denominarán de tipo fenato, salicilato, sulfonato, naftenato según que este detergente sea respectivamente un fenato, salicilato, sulfonato o naftenato.

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

Según un modo preferido de la presente invención, la sal de metal insoluble que aporta el carácter sobrebasificado es el carbonato de calcio.

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

Según un modo de realización de la presente invención, se utiliza el menos 10 % de uno o varios compuestos detergentes sobrebasificados, que aportan la basicidad al lubricante en cantidad suficiente para neutralizar los ácidos formados durante la combustión.

45 La cantidad de detergentes sobrebasificados se determina clásicamente para alcanzar el BN objetivo.

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, sintéticos o vegetales, así como sus mezclas.

## ES 2 744 189 T3

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 a continuación.

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

5 Los aceites minerales del Grupo 1 se pueden obtener por destilación de crudos nafténicos o parafínicos seleccionados y después purificación de estos destilados por procedimientos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrot ratamiento o hidrogenación.

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

10 Los ejemplos de bases sintéticas de Grupo 4 y 5 incluyen polialfaolefinas, polibutenos, poliisobutenos, alquilbencenos.

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

15 Los aceites de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos tienen un grado de viscosidad de SAE-40 a SAE-60, generalmente preferiblemente SAE-50 equivalente a una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 16,3 y 21,9 mm<sup>2</sup>/s. 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, preferiblemente entre 19 y 21,5. Esta viscosidad se puede obtener por mezcla de aditivos y de aceites de base, por ejemplo, que contienen bases minerales del Grupo 1, tales como las bases de Disolvente Neutro (por ejemplo, de 500 SN o 600 SN) y Brightstock. Se puede utilizar cualquier otra combinación de bases minerales, sintéticas o de origen vegetal que  
20 tengan, en mezcla con los aditivos, una viscosidad compatible con el grado SAE-50.

25 Típicamente, una formulación clásica de lubricante de cilindros para motores diésel marinos de 2 tiempos lentos es de grado SAE-40 a SAE-60, preferiblemente 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 para su utilización en un motor marino, por ejemplo de clase API Grupo 1, es decir, obtenido por destilación de crudos seleccionados y después purificación de estos destilados por procedimientos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrot ratamiento o hidrogenación. Su índice de viscosidad (VI) está comprendido entre 80 y 120; su contenido en azufre es superior al 0,03 % y su contenido de saturados es inferior al 90 %.

Los aditivos funcionales.

30 La formulación de lubricante según la presente invención puede contener igualmente aditivos funcionales adaptados para su utilización, por ejemplo aditivos dispersantes, antidesgaste, aditivos antiespuma, aditivos antioxidantes y/o antiherrumbre. Estos son conocidos por los expertos en la técnica. Estos aditivos están generalmente presentes con un contenido en peso de 0,1 a 5 %.

Aditivos dispersantes.

35 Los dispersantes son aditivos bien conocidos empleados en la formulación de la composición lubricante, especialmente para su aplicación en el campo marino. Su función principal es mantener en suspensión las partículas presentes inicialmente o que aparecen en la composición lubricante durante el transcurso de su utilización en el motor. Evitan su aglomeración participando en el impedimento estérico. Pueden presentar igualmente un efecto sinérgico sobre la neutralización.

40 Los dispersantes utilizados como aditivos para lubricantes contienen típicamente un grupo polar, asociado a una cadena hidrocarbonada relativamente larga, que contiene generalmente de 50 a 400 átomos de carbono. El grupo polar contiene típicamente al menos un elemento entre 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 de aminas, los ésteres succínicos obtenidos por condensación de anhídridos succínicos y de alcoholes o polioles.

45 Estos compuestos se pueden tratar a continuación con diversos compuestos especialmente azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen boro o zinc para producir, por ejemplo, succinimidias



boratadas o succinimidadas bloqueadas con zinc.

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

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

Otros aditivos funcionales.

Las composiciones de lubricantes según la presente invención pueden contener también eventualmente otros aditivos.

10 Se citarán por ejemplo, los aditivos anti-desgaste, que pueden ser seleccionados por ejemplo en la familia de los ditiofosfatos de zinc, los aditivos antioxidantes/antiherrumbe, por ejemplo detergentes organometálicos o tiadiazoles, y los aditivos antiespuma para contrarrestar el efecto de los detergentes, que pueden ser, por ejemplo, polímeros polares tales como polimetilsiloxanos, poliacrílatos.

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

Los compuestos tensioactivos contenidos en los lubricantes según la presente invención pueden ser especialmente incorporados en un lubricante como un aditivo distinto, por ejemplo para aumentar la eficacia de neutralización de una formulación de lubricante clásica ya conocida.

20 Los tensioactivos según la invención están incluidos en este caso preferiblemente en una formulación clásica de lubricante de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos lentos de grado SAE 40 a SAE 60, preferiblemente SAE 50 (según la clasificación SAE J300).

Esta formulación clásica comprende:

- 25 • al menos 50 % en peso de aceite de base lubricante de origen mineral y/o sintético, adaptado para su utilización en un motor marino, por ejemplo de clase API Grupo 1, es decir, obtenido por destilación de crudos seleccionados y después purificación de estos destilados por procedimientos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrotatamiento o hidrogenación. Su índice de viscosidad (VI) está comprendido entre 80 y 120; su contenido en azufre es superior al 0,03 % y su contenido en saturados es inferior al 90 %,
- 30 • al menos 10 % de uno o varios compuestos detergentes sobrebasificados, que aportan la basicidad al lubricante en cantidad suficiente para neutralizar los ácidos formados durante la combustión, y que pueden ser seleccionados por ejemplo entre los detergentes de tipo sulfonato, fenato, salicilato;
- 35 • al menos 0,1 % de un aditivo dispersante que puede ser seleccionado por ejemplo en la familia de las succinimidadas PIB, y cuya función principal es mantener en suspensión las partículas presentes inicialmente o que aparecen en la composición de lubricante a lo largo de su utilización en el motor; presenta igualmente un efecto sinérgico sobre la neutralización,
- y eventualmente agentes antiespuma, antioxidantes, y/o antiherrumbe, y/o anti-desgaste como por ejemplo los de la familia de los ditiofosfatos de zinc.

Todos los porcentajes máxicos se expresan con respecto al peso total de la composición lubricante.

40 Concentrados de aditivos para lubricantes marinos:

Los compuestos tensioactivos de tipo éster contenidos en los lubricantes según la presente invención también pueden ser integrados en un concentrado de aditivos para lubricante marino,

45 Los concentrados de aditivos para lubricantes de cilindros marinos generalmente están constituidos por una mezcla de los constituyentes descritos anteriormente, detergentes, dispersantes, otros aditivos funcionales, aceite de base de pre-dilución, en proporciones que permiten obtener, después de la dilución en un aceite de base lubricantes de cilindros que tienen un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante. Esta mezcla contiene generalmente, con respecto al peso total de concentrado, un contenido de detergente superior a 80 %, preferiblemente superior a 90 %, un contenido de aditivo dispersante de 2 a 15 %, preferiblemente de 5 a 10 %, un contenido de otros aditivos funcionales de 0 a 5 %, preferiblemente de 0,1 a 50 1 %.

El concentrado de aditivos para lubricante marino comprende uno o varios agentes tensioactivos de tipo éster en

una proporción que permite obtener una cantidad de tensioactivo en el lubricante de cilindros según la invención de 0,01 % a 10 %, preferiblemente de 0,1 a 2 %.

5 Así el concentrado de aditivos para lubricante marino contiene con respecto al peso total de concentrado de 0,05 % a 30 %, preferiblemente de 0,5 a 25 % en peso, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los diésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.

El concentrado de aditivos contiene de 15 % a 80 % en peso con respecto al peso total de concentrado de aditivos, de uno o varios compuestos (A) tales como los definidos anteriormente.

10 Todos estos porcentajes se expresan en peso con respecto al peso total del concentrado que contiene también el aceite de base en pequeña cantidad pero suficiente para facilitar la aplicación de dicho concentrado de aditivos.

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

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

Por supuesto, la presente invención no se limita a los ejemplos ni al modo de realización descritos y representados, sino que es susceptible de numerosas variantes accesibles para los expertos en la técnica.

#### Ejemplos:

20 Ejemplo 1: este ejemplo tiene por objeto describir el ensayo entálpico que permite medir la eficacia de neutralización de los lubricantes frente al ácido sulfúrico.

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

25 Principio:

Las reacciones de neutralización ácido-base son generalmente exotérmicas y por lo tanto, se puede medir la liberación de calor obtenido por reacción de ácido sulfúrico sobre los lubricantes a ensayar. Esta liberación va seguida por la evolución de la temperatura a lo largo del tiempo en un reactor adiabático de tipo DEWAR.

30 A partir de estas medidas, se puede calcular un índice que cuantifica la eficacia de un lubricante con aditivos según la presente invención con respecto a un lubricante tomado como referencia.

Este índice se calcula con respecto al aceite de referencia al cual se atribuye el valor de 100. Este índice es la relación entre las duraciones de reacción de neutralización de la referencia ( $S_{ref}$ ) y de la muestra medida ( $S_{mes}$ ):

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

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

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

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

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

El lubricante es especialmente más eficaz porque conduce a cortos períodos de neutralización y, por lo tanto, a un índice elevado.

45 Material utilizado :

Las geometrías del reactor y del agitador, así como las condiciones operativas, han sido seleccionadas para estar en un régimen químico, donde el efecto de las tensiones de difusión en la fase de aceite es despreciable.

De esta manera, en la configuración del material utilizado, la altura de fluido debe ser igual al diámetro interno del

reactor, y la hélice de agitación debe estar colocada a aproximadamente 1/3 de la altura del fluido.

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

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

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

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

Por otro lado, el régimen químico de la reacción es igualmente dependiente de la altura de aceite introducido en el DEWAR, que debe ser igual al diámetro de este último 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.

Se introducen en el reactor 4,13 g de ácido sulfúrico concentrado al 95 % y 85,6 g de lubricante a ensayar, para un lubricante de BN 70 por ejemplo, neutralizado a 55 puntos de BN.

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

Realización del test entálpico - calibración:

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 cilindros para motores marinos de dos tiempos de BN 70 (medido por la norma ASTM D-2896), que no contiene aditivos tensioactivos según la presente invención.

Este aceite se obtiene a partir de una base mineral obtenida por mezcla de un destilado de masa volúmica a 15 °C comprendida entre 880 y 900 Kg/m<sup>3</sup> con un residuo de destilación de masa volúmica comprendida entre 895 y 915 Kg/m<sup>3</sup> (Brightstock) en una relación destilado/residuo de 3.

A esta base se añade un concentrado en el que se encuentra un sulfonato de calcio de BN igual a 400 mg de KOH/g, un dispersante, un fenato de calcio de BN igual a 250 mg de KOH/g en cantidad necesaria para obtener un lubricante de BN igual a 70 mg de KOH/g.

El lubricante así obtenido tiene una viscosidad a 100 °C comprendida entre 18 y 20,5 mm<sup>2</sup>/s.

El tiempo de reacción de neutralización de este aceite (de aquí en adelante denominado Href) es de 10,3 segundos y su índice de eficacia de neutralización se fija a 100.

Se preparan otras dos muestras de lubricante de BN 55 y 40 a partir del mismo concentrado de aditivos diluido respectivamente por 1,25 y 1,7 según el BN deseado y de una base lubricante cuya mezcla del destilado y del residuo es adaptada para obtener al final una viscosidad a 100 °C comprendida entre 19 y 20,5 mm<sup>2</sup>/s.

Estas dos muestras, de aquí en adelante denominadas H55 y H40 están igualmente exentas de aditivos tensioactivos según la presente invención.

La tabla 1 que sigue presenta los valores de los índices de neutralización obtenidos para las muestras de BN 40 y 55 preparadas por dilución de los aditivos incluidos en el aceite de referencia de BN 70.

Tabla 1

	BN	Índice de eficacia de neutralización
H <sub>ref</sub>	70	100
H 55	55	88
H 40	40	77

5 Ejemplo 2: este ejemplo describe la influencia de los aditivos (compuestos (A)) según la invención para una formulación de BN constante 55.

La referencia es el aceite de cilindros para un motor marino de dos tiempos de BN 70, sin los aditivos según la presente invención, y denominado H<sub>ref</sub> en el ejemplo precedente.

Las muestras con aditivos de BN 55 a ensayar se preparan a partir del lubricante sin aditivos denominado H 55 en el ejemplo precedente.

10 Estas muestras se obtienen por mezcla en un vaso de precipitados, a la temperatura de 60 °C, con agitación suficiente para homogenizar la mezcla del lubricante H55 al que se van a añadir aditivos y del tensioactivo de tipo éster seleccionado. Para una mezcla de contenido x % p/p en tensioactivo:

- se introducen x g de éster (compuesto (A))
- se completa a 100 g con el lubricante H55 al que se van a añadir los aditivos.

15 La tabla 2 que sigue reagrupa los valores de los índices de eficacia de las diferentes muestras así preparadas.

Los BN de los lubricantes antes y después de la introducción de los tensioactivos según la presente invención han sido medidos también según la norma ASTM D-2896.

Tabla 2

Nº	Lubricante sin aditivos	Aditivos	% p/p de aditivo	Índice de eficacia de neutralización	BN ASTM D2896
1	H <sub>ref</sub> (BN 70)			100	70
2	H 55			88	54,8
3		Diésteres de neopentilglicol y de ácido esteárico (Priolube 1973)	0,5	108	54,4
4*		Monoestearato de etilenglicol (Kemester EGMS Flakes)	0,5	105	55,2
5*		Monoestearato de glicerol (Kemester 5500 Flakes)	0,5	111	54,5
6		Estearato de metilo	0,5	111	55
7		Estearato de butilo	0,5	108	54,9
8*		Hexanoato de 2-etilhexil.2-etilo (ácido de C8, alcohol de C8, Hatcol 2976)	0,5	91	55,1
9*		Oleato de metilo (ácido insaturado, Kemester 104W BHT)	0,5	86	54,8
10*		Éster del ácido decanoico y del ácido octanoico y del 2-etil(hidroximetil)-1,3-propanodiol (ácidos de C8 y C10, Hatcol 2938)	0,5	91	54,4
11		Miristato de metilo (ácido de C14)	0,5	99	54,6
12		Behenato C22 de metilo	0,5	105	54,8
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ejemplo que no forma parte de la invención</li> </ul>					

Se constata que los lubricantes con aditivos según la presente invención (Nº 3, 6 y 7 y 11-12) presentan, a BN 55, un índice de eficacia de neutralización superior al del mismo aceite de BN 55 sin adición de aditivos.

Casi todos los aceites de BN 55 con aditivos según la presente invención tienen un índice de eficacia de neutralización superior al de un aceite de BN 70 sin adición de aditivos tomado como referencia.

- 5 Se puede remarcar por lo tanto, que para los aceites a los que se han añadido aditivos de ésteres fuera de la definición de la invención (ejemplos 8-10), los índices de eficacia de neutralización se mejoran muy poco o no se mejoran en absoluto.

- 10 Los valores de índice calculados para los aceites de BN 55 según la presente invención son globalmente de 12 a 25 % superiores a la referencia, e incluso la introducción de los aditivos según la presente invención tiene poca o ninguna influencia sobre el valor de sus BN.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende un aceite de base lubricante para motor marino y al menos un detergente sobrebasificado a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, caracterizado porque contiene además una cantidad de 0,01 % a 10 % en peso con respecto al peso total del lubricante, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre:
- los monoésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de monoalcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono,
  - 10 - los diésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono.
2. Lubricante de cilindros según la reivindicación 1, caracterizado porque el compuesto o los compuestos (A) se seleccionan entre los diésteres de ácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes seleccionados en el grupo que consiste en etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol y trietilenglicol.
- 15 3. Lubricante de cilindros según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los compuestos (A) tienen grupos hidroxilo no esterificados, preferiblemente no más de cuatro, que están situados en posición beta o gamma con respecto al oxígeno del grupo  $\text{CO}_2$  que está unido por un simple enlace al átomo de carbono de la función o funciones ésteres.
- 20 4. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los ácidos grasos se seleccionan entre los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico.
5. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 3 y 4, caracterizado porque los alcoholes se seleccionan entre etanol, metanol, propanol, butanol, etilenglicol, neopentilglicol, glicerol, pentaeritritol, hexanodiol, trietilenglicol.
- 25 6. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende de 0,1 % a 2 % en peso de compuestos (A) con respecto al peso total del lubricante.
- 30 7. Lubricante de cilindros según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido en el intervalo de 40 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente de 45 a 60, preferiblemente de 50 a 58 o comprendido en el intervalo de 47 a 53 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente igual a 50 o comprendido en el intervalo de 54 a 56 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente igual a 55 o comprendido en el intervalo de 55 a 59 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente de 56 a 58, preferiblemente igual a 57.
- 35 8. Lubricante de cilindros según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos un detergente sobrebasificado seleccionado del grupo constituido por los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes sobrebasificados mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes, con preferencia que comprende al menos 10 % de uno o varios compuestos detergentes sobrebasificados; con preferencia, los detergentes sobrebasificados son compuestos a base de metales seleccionados del grupo constituido por calcio, magnesio, sodio o bario, preferiblemente calcio o magnesio; ventajosamente los detergentes están sobrebasificados por sales metálicas insolubles seleccionadas del grupo de los carbonatos, hidróxidos, oxalatos, acetatos, glutamatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente, los detergentes sobrebasificados son carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos; más preferiblemente al menos uno de los detergentes está sobrebasificado por carbonato de calcio.
- 40 9. Lubricante de cilindros según una de las reivindicaciones precedentes, que comprende al menos 0,1 % de un aditivo dispersante seleccionado en la familia de las succinimidias PIB.
- 45 10. Utilización de un lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende un aceite de base lubricante para motor marino y al menos un detergente sobrebasificado a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, caracterizado porque contiene además una cantidad de 0,01 % a 10 % en peso con respecto al peso total del lubricante, de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los ésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono como lubricante de cilindros único utilizable con todo tipo de fuelóleos cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p, preferiblemente cuyo contenido en azufre está comprendido de 0,5 % a 4 % p/p o como lubricante de cilindros único utilizable a la vez con fuelóleos de contenido en azufre inferior a 1,5 % p/p, y con fuelóleos de contenido en azufre superior a 3 % p/p o para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósitos de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de todo tipo de fuelóleo cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p.
- 55

- 5 11. Utilización de uno o varios compuestos (A) seleccionados entre los ésteres de monoácidos grasos saturados que tienen al menos 14 átomos de carbono, y de alcoholes que tienen como máximo 6 átomos de carbono como agente tensioactivo en los lubricantes de cilindros que tienen un BN medido por la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, para mejorar la eficacia de dicho lubricante de cilindros frente a la velocidad de neutralización del ácido sulfúrico formado a lo largo de la combustión de todo tipo de fuelóleos cuyo contenido en azufre es inferior a 4,5 % p/p, especialmente en un motor marino de dos tiempos.
12. Utilización según la reivindicación precedente, en la que el agente tensioactivo está presente en cantidad de 0,01 % a 10 % en peso, preferiblemente de 0,1 % a 2 % en peso con respecto al peso total del lubricante.
- 10 13. Utilización según una de las reivindicaciones 10 a 12, en la que los compuestos (A) se seleccionan entre los monoésteres, preferiblemente de monoalcohol, y los diésteres.
14. Utilización según una de las reivindicaciones 10 a 13, en la que el lubricante de cilindros presenta características tales como las definidas en una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9.
- 15 15. Procedimiento de fabricación de un lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el cual el compuesto A se añade como un compuesto distinto del lubricante de cilindros que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, y que comprende eventualmente uno o varios aditivos funcionales o por dilución de un concentrado de aditivos para lubricante marino en el cual está incorporado el compuesto A.

Figura 1

