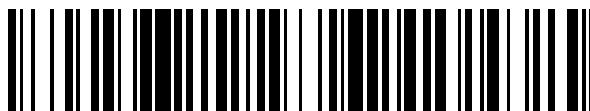


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 683**

51 Int. Cl.:

**C10M 163/00** (2006.01)

**C10M 133/06** (2006.01)

**C10N 10/02** (2006.01)

**C10N 10/04** (2006.01)

**C10N 30/02** (2006.01)

**C10N 30/04** (2006.01)

**C10N 30/08** (2006.01)

**C10N 30/10** (2006.01)

**C10N 30/12** (2006.01)

**C10N 40/25** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2014** **PCT/EP2014/059232**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.11.2014** **WO14180843**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2014** **E 14722191 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019** **EP 2994521**

54 Título: **Lubricante para motor marino**

30 Prioridad:

**07.05.2013 FR 1354182**

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

**01.04.2020**

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 2 751 683 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 para motor marino

5 La presente invención es aplicable al campo de los lubricantes, y más particularmente al campo de los lubricantes para motor marino, principalmente para motor marino de dos tiempos. Más particularmente, la presente invención se refiere a un lubricante para motor marino que comprende al menos un aceite de base, al menos un detergente sobrebásificado, al menos un detergente neutro y al menos una amina grasa. El lubricante según la invención se puede utilizar a la vez con fueles de alto contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre. El lubricante según la invención presenta un poder de neutralización suficiente frente al ácido sulfúrico formado durante la combustión de fueles de alto contenido de azufre, a la vez que limita la formación de depósitos durante la utilización de fueles de bajo contenido de azufre.

10 El lubricante según la invención permite más particularmente prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fueles, es decir, de alto y bajo contenido de azufre.

15 El lubricante según la invención posee además buenas propiedades de resistencia térmica y limpieza del conjunto pistón-cilindro.

La presente invención se refiere también a un procedimiento de lubricación de un motor marino, y más particularmente de un motor marino de dos tiempos utilizable a la vez con fueles de alto contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre, que emplea este lubricante.

20 La presente invención se refiere también a una composición de tipo concentrado de aditivos que comprende al menos una amina grasa.

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

25 Los gases ácidos se forman durante la combustión de los fueles; principalmente, son óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ), que a continuación se hidrolizan cuando están en contacto con la humedad presente en los gases de combustión y/o en el aceite. Esta hidrólisis genera ácido sulfuroso ( $\text{HSO}_3$ ) o sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Para preservar la superficie de las camisas y evitar un desgaste por corrosión excesivo, estos ácidos se deben neutralizar, lo que se hace, generalmente, mediante reacción con los sitios básicos incluidos en el lubricante.

30 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 peso de potasa por gramo de aceite o mg de KOH/g de aceite. El BN es un criterio clásico que permite ajustar la basicidad de los aceites de cilindro al contenido de azufre del fuel utilizado, con el fin de poder neutralizar la totalidad del azufre contenido en el carburante, y susceptible de transformarse en ácido sulfúrico por combustión e hidrólisis.

35 Así, cuanto mayor sea el contenido de azufre en un fuel, mayor debe ser el BN de un aceite marino. Por eso, se encuentran disponibles en el mercado aceites marinos con un BN que varía de 5 a 100 mg de KOH/mg de aceite. Esta basicidad es aportada por detergentes que son sobrebásificados por 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. Los detergentes sobrebásificados usuales tienen intrínsecamente un BN generalmente comprendido entre 150 y 700 mg de potasa por gramo de detergente. Su contenido másico en el lubricante se determina en función del nivel de BN que se quiere alcanzar.

40 Una parte del BN también puede ser aportada por detergentes no sobrebásificados o "neutros" de BN normalmente inferior a 150 mg de potasa por gramo de detergente. Sin embargo, no es concebible realizar fórmulas de lubricantes de cilindro para motor marino, principalmente para motor marino de dos tiempos, donde todo el BN sea aportado por detergentes "neutros": en efecto, haría falta incorporarlos en cantidades demasiado grandes, lo que podría afectar a la eficacia del lubricante y no sería realista desde un punto de vista económico.

45 Las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrebásificados, 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 detergente propiamente dicha, o jabones metálicos, que se encuentra a la vez en los detergentes neutros y sobrebásificados, aporta generalmente lo esencial del complemento de BN.

Las preocupaciones medioambientales, en algunas zonas y principalmente en las zonas costeras, han conllevado exigencias en materia de limitación de la tasa de azufre en los fueles utilizados en los buques.

Así, la reglamentación MARPOL Anexo 6 (*Regulations for the prevention of air pollution from ships*) de la IMO (International Maritime Organisation) entró en vigor en mayo de 2005. Fija un contenido máximo de azufre de 4,5% en peso con relación al peso total de fuel para fueles pesados, así como la creación de zonas de emisión controlada de óxidos de azufre, denominadas SECAs (*SO<sub>x</sub> Emission Control Areas*). Por fueles pesados se entienden los combustibles de elevada viscosidad principalmente utilizados para los grandes motores de diésel instalados a bordo de los buques.

Así, los buques que entran en estas zonas deben utilizar fueles de contenido máximo de azufre de 1,5% en peso con relación al peso total de fuel o cualquier otro tratamiento alternativo que tenga como objetivo limitar las emisiones de SO<sub>x</sub> para respetar los valores especificados.

Más recientemente, se han efectuado enmiendas a la reglamentación MARPOL Anexo 6. Estas enmiendas se resumen en la tabla siguiente. En consecuencia, las restricciones del contenido máximo de azufre se han hecho más severas con un contenido máximo mundial limitado de 4,5% en peso con relación al peso total de fuel a 3,5% en peso con relación al peso total de fuel. Las SECAs (*Sulfur Emission Control Areas*) se han convertido en ECAs (*Emission Control Areas*) con una bajada complementaria del contenido máximo admisible de azufre de 1,5% en peso con relación al peso total de fuel a 1,0% en peso con relación al peso total de fuel y la adición de nuevos límites que se refieren a los contenidos de NO<sub>x</sub> y de partículas.

Enmiendas a MARPOL Anexo 6 (reunión (MEPC n° 57-abril 2008))		
	Límite general	Límite para las ECAs
Contenido máximo de azufre	3,5% en peso con relación al peso total de fuel a 01/01/2012	1% en peso con relación al peso total de fuel a 01/07/2010
	0,5% en peso con relación al peso total de fuel a 01/01/2020	0,1% en peso con relación al peso total de fuel a 01/01/2015

Los buques que efectúan rutas transcontinentales utilizan varios tipos de fuel pesado en función de las exigencias medioambientales locales permitiéndoles a la vez optimizar su coste de operación. Esta situación perdurará sea cual sea el nivel final del contenido máximo de azufre admisible en los fueles.

Así muchos buques portacontenedores utilizan varios depósitos de combustible, por una parte, para un fuel de contenido de azufre elevado (como máximo 3,5% en peso de azufre con relación al peso total de fuel y más) o fuel de "alta mar" y, por otra parte, para un fuel de "ECA" de contenido de azufre inferior o igual a 1% en peso con relación al peso total de fuel.

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

Actualmente, en presencia de fuel de elevado contenido de azufre (3% en peso con relación al peso total de fuel y más), se utilizan principalmente lubricantes marinos que tienen un BN del orden de 70 mg de KOH/mg de lubricante.

En presencia de un fuel de bajo contenido de azufre (1% en peso con relación al peso total de fuel y menos), se recomiendan principalmente lubricantes marinos que tengan un BN del orden de 40 mg de KOH/mg de lubricante.

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 fuel.

Además, cada uno de estos lubricantes tiene límites de utilización por las siguientes razones: la utilización de un lubricante de cilindro con un BN de 70 mg de KOH/g de lubricante en presencia de un fuel de bajo contenido de azufre (1% en peso con relación al peso total del fuel y menos) y con una tasa de lubricación fija, crea un exceso importante de sitios básicos y un riesgo de desestabilización de las micelas de detergentes sobrebasificados no utilizadas, que contienen sales metálicas insolubles. Esta desestabilización puede dar como resultado la formación de depósitos de sales metálicas insolubles (por ejemplo, carbonato de calcio) y que tienen una dureza elevada, principalmente sobre la corona del pistón, y a largo plazo puede llevar a un riesgo de desgaste excesivo de tipo pulido de las camisas. En cuanto a la utilización de un lubricante de cilindro con un BN de 40 mg de KOH/g de lubricante, dicho BN no aporta suficiente capacidad de neutralización al lubricante y por lo tanto puede provocar un importante riesgo de corrosión.

En consecuencia, la optimización de la lubricación del cilindro de un motor de dos tiempos requiere por lo tanto la selección de un lubricante cuyo BN se adapte al contenido de azufre del fuel utilizado y a las condiciones de operación del motor. Esta optimización reduce la flexibilidad de operación del motor y exige una alta 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.

Con el fin de simplificar las maniobras, sería deseable por lo tanto disponer de un lubricante de cilindro único, principalmente para un motor marino de dos tiempos, que sea utilizable a la vez con fueles de elevado contenido de azufre y con fueles de bajo contenido de azufre.

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

Se han propuesto varias soluciones para responder a esta necesidad.

10 El documento WO 2009/153453 describe un lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos que se puede utilizar a la vez con fueles de elevado contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre y que comprende al menos un detergente sobrebasificado y al menos una amina grasa soluble en el aceite.

15 No obstante, en este lubricante, la presencia de un detergente neutro es opcional. Además, en este lubricante, el porcentaje másico de detergentes sobrebasificados con relación al peso total del lubricante se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución, como máximo, de 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total del lubricante. Por otra parte, las aminas grasas utilizadas como ejemplos en este documento y que permiten mejorar la eficacia de la neutralización corresponden a mono- o diaminas grasas.

El documento WO 2012/140215 describe un lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos utilizable a la vez con fueles de elevado contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre y que comprende al menos un detergente sobrebasificado, al menos un detergente neutro y al menos una amina grasa alcoxilada.

20 Sin embargo, las aminas grasas alcoxiladas utilizadas a modo de ejemplo en este documento y que permiten mejorar la eficacia de la neutralización corresponden a monoaminas grasas alcoxiladas.

Por otra parte, el BN del lubricante descrito en este documento no puede ser demasiado elevado, y principalmente no puede ser superior a 55 mg de KOH/mg de lubricante.

25 Con las limitaciones de eficacia de neutralización frente a los fueles de elevado contenido de azufre y de bajo contenido de azufre, hay que tener en cuenta, asimismo, las crecientes exigencias de resistencia térmica del lubricante, y por lo tanto de limpieza de la zona segmento-pistón-cilindro (o zona SPC).

30 Por lo tanto, sería deseable disponer de un lubricante de cilindro para motor marino, principalmente para motor marino de dos tiempos, utilizable a la vez con fueles de elevado contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre y que permitan a la vez tener un BN elevado, principalmente de al menos 50 mg de KOH/g de lubricante de cilindro, y una buena capacidad de neutralización, que tengan a la vez una buena resistencia térmica y en consecuencia una buena limpieza del motor, y principalmente del conjunto pistón-cilindro.

También sería deseable disponer de un lubricante de cilindro para motor marino, principalmente para motor marino de dos tiempos, que no presente o que apenas presente riesgo de espesamiento a lo largo del tiempo, y principalmente durante su utilización.

### Descripción de la invención

35 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un lubricante de cilindro para paliar todos o parte de los inconvenientes citados anteriormente.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un lubricante de cilindro que resista al envejecimiento y que conserve sus propiedades a lo largo del tiempo.

Otro objetivo de la invención es proporcionar un lubricante de cilindro cuya formulación sea fácil de realizar.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de lubricación de un motor marino, y más particularmente de un motor marino de dos tiempos utilizable a la vez con fueles de elevado contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre.

45 La presente invención se refiere a un lubricante de cilindro que tiene un BN suficientemente elevado para neutralizar de forma eficaz el ácido sulfúrico formado durante la utilización de fueles de elevado contenido de azufre, siendo aportada una parte significativa de dicho BN por especies solubles en el aceite que no dan lugar a depósitos metálicos cuando se consumen parcialmente durante la utilización de fueles de bajo contenido de azufre.

La presente invención se refiere por lo tanto a un lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende:

- al menos un aceite de base lubricante,
  - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
- 50

- al menos un detergente neutro,
- una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



(I)

5 en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

10 siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina,

15 eligiéndose el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro y,

eligiéndose el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

20 La Solicitante ha constatado que es posible formular lubricantes de cilindro en los que una parte significativa del BN es aportada por aminas grasas solubles en el aceite de base lubricante, a la vez que se mantiene el nivel de prestaciones con relación a las formulaciones clásicas de BN equivalente e incluso superior.

Las prestaciones que se abordan aquí son, en particular, la capacidad de neutralizar el ácido sulfúrico, medida por medio del ensayo entálpico descrito más adelante, así como la resistencia térmica, medida por medio del ensayo ECBT también descrito más adelante.

25 El lubricante de cilindro según la invención posee por lo tanto dichas prestaciones, a la vez que conserva una viscosidad que le hace apto para su utilización.

Sin embargo, no es posible suprimir totalmente el aporte de BN por las partículas metálicas insolubles de los detergentes sobrebasificados: constituyen en efecto la "reserva última" de basicidad indispensable cuando se opera con fueles de elevado contenido de azufre, por ejemplo, superior a 3% en peso con relación al peso total del fuel.

30 Por otra parte, estas sales metálicas insolubles tienen un efecto antidesgaste favorable si se mantienen dispersas en el lubricante en forma de micelas estables.

35 La Solicitante también ha constatado, de forma sorprendente, que en presencia de un aporte significativo de BN por dichas aminas grasas, y a pesar de un aporte grande, es decir, de al menos 20 mg de potasa por gramo de lubricante, de BN por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrebasificados, generalmente carbonatos metálicos, el lubricante de cilindro conserva una buena capacidad de neutralización y una buena resistencia térmica.

Así, la presente invención permite formular lubricantes de cilindro para motor marino, principalmente para motor marino de dos tiempos, que permite a la vez ser utilizado con fueles de elevado contenido de azufre y fueles de bajo contenido de azufre y que permite a la vez tener un BN elevado a la vez que se mantienen las otras prestaciones del lubricante.

40 Ventajosamente, los lubricantes de cilindro según la invención presentan una buena capacidad de neutralización del ácido sulfúrico.

Ventajosamente, los lubricantes de cilindro según la invención presentan una buena resistencia térmica.

Ventajosamente, los lubricantes de cilindro según la invención conservan una buena estabilidad de la viscosidad a lo largo del tiempo.

45 Ventajosamente, los lubricantes de cilindro según la invención no presentan ningún riesgo, o muy poco, de espesamiento en función de las condiciones de utilización.

En un modo de realización, el lubricante de cilindro según la invención no comprende aminas grasas diferentes a las aminas grasas que responden a la fórmula (I).

Así, el lubricante de cilindro según la invención puede comprender una o varias aminas grasas de fórmula (I) pero no comprende aminas grasas diferentes a la amina o las aminas grasas de fórmula (I).

En un modo de realización, la invención se refiere a un lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende:

- 5
  - al menos un aceite de base lubricante,
  - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
  - al menos un detergente neutro,
  - al menos un monoalcohol graso primario, secundario o terciario, cuya cadena alquilo es saturada o
- 10
  - insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
  - una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



15 (I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
  - $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,
- 20
 

siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina,
- 25
 

eligiéndose el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro y,

eligiéndose el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

30 En un modo de realización, el lubricante de cilindro consiste esencialmente en:

- al menos un aceite de base lubricante,
  - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
  - al menos un detergente neutro,
- 35
  - una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



(I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
  - $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,
- 40
 

siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina,
- 45
 

eligiéndose el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro y,

eligiéndose el porcentaje máximo del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

En un modo de realización, el lubricante de cilindro consiste en:

- 5
- al menos un aceite de base lubricante,
  - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebásificado con sales metálicas de carbonato,
  - al menos un detergente neutro,
  - al menos un monoalcohol graso primario, secundario o terciario, cuya cadena alquilo es saturada o
- 10
- insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
- una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



15 (l)

en la que:

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH,

20 siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina,

25 eligiéndose el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro y,

eligiéndose el porcentaje máximo del detergente sobrebásificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

30 La invención también se refiere a la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente para lubricar un motor marino de dos tiempos.

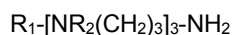
La invención se refiere también a la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueles de bajo contenido de azufre inferior a 1% en peso con relación al peso total del fuel, con fueles de contenido de azufre que va de 1 a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel y con fueles de contenido de azufre superior a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

35 y con fueles de contenido de azufre superior a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

En un modo de realización, el lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente se utiliza como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueles con un contenido de azufre inferior a 1% en peso con relación al peso total del fuel y con fueles de contenido de azufre que va de 1 a 3,5% en peso con relación al peso total de fuel.

40 La invención se refiere también a la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fuel cuyo contenido de azufre es inferior a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

La invención se refiere también a un concentrado de aditivos, para la preparación de lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, teniendo dicho concentrado un BN que va de 100 a 400 mg de potasa por gramo de concentrado, y que comprende de 30 a 71% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato, de 20 a 50% de al menos un detergente neutro y de 9 a 30% de al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 de fórmula (I):



50 (l)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

5 eligiéndose el porcentaje másico de dicha amina grasa en el concentrado de forma que aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 20 a 300 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

10 La invención también se refiere a un procedimiento de lubricación de un motor marino de dos tiempos que comprende al menos una etapa de puesta en contacto del motor con un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente u obtenido a partir del concentrado de aditivos tal como se ha descrito anteriormente.

15 La invención también se refiere a un procedimiento para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fuel cuyo contenido de azufre es inferior a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel, que comprende al menos una etapa de puesta en contacto del motor con un lubricante de cilindro, tal como se ha definido anteriormente, u obtenido a partir del concentrado de aditivos, tal como se ha descrito anteriormente.

### Descripción detallada de la invención

Los porcentajes indicados anteriormente corresponden a porcentajes másicos de materia activa.

#### *Aminas grasas*

20 El lubricante de cilindro según la invención comprende una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



(I)

en la que:

- 25
- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
  - $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

30 teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina.

Por amina grasa, se entiende la amina grasa de fórmula (I).

Por mezcla de aminas grasas, se entiende una mezcla de aminas grasas en las que al menos una amina grasa es una amina grasa de fórmula (I).

35 En un modo de realización de la invención, el BN de la amina determinado según la norma ASTM D-2896 puede variar de 250 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina, preferentemente de 300 a 500 miligramos de potasa por gramo de amina.

En otro modo de realización, el BN de la mezcla de aminas grasas determinado según la norma ASTM D-2896 puede variar de 250 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina, preferentemente de 300 a 500 miligramos de potasa por gramo de aminas.

40 Las aminas grasas se obtienen principalmente a partir de ácidos carboxílicos.

Los ácidos grasos de partida para obtener aminas grasas según la invención se pueden elegir entre los ácidos mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, heneicosanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, laceroico o ácidos grasos insaturados tales como el ácido palmitoleico, oleico, erúcico, nervónico, linoleico,  $\alpha$ -linolénico, gamma-linolénico, dihomo-gamma-linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico y docosahexaenoico.

45



Los ácidos grasos preferidos pueden resultar de la hidrólisis de los triglicéridos presentes en los aceites vegetales y animales, tales como el aceite de coprah, de palma, de oliva, de cacahuete, de colza, de girasol, de soja, de algodón, de lino, el sebo de bovino, ...

5 Los aceites naturales también pueden haber sido modificados de forma que se enriquezca su contenido en ciertos ácidos grasos. A modo de ejemplo, se puede citar el aceite de colza o el aceite de girasol oleico.

En un modo de realización, las aminas grasas utilizadas en los lubricantes según la invención se pueden obtener a partir de fuentes naturales, vegetales o animales.

10 En un modo de realización de la invención, la mezcla de aminas grasas comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende de 14 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono.

En otro modo de realización de la invención, la mezcla de aminas grasas comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

En otro modo de realización preferido de la invención, la mezcla de aminas grasas comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que:

- 15
- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono, y
  - $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

En otro modo de realización preferido de la invención, la mezcla de aminas grasas se presenta en la forma:

- 20
- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 16 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 18 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.
- 25
- y
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

En un modo de realización más preferido de la invención, la mezcla de aminas grasas se presenta en forma:

- 30
- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 16 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 18 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.
- 35
- y
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,

siendo la suma del contenido en peso de dichas aminas grasas de fórmula (I) superior o igual a 90% y estrictamente inferior a 100% con relación al peso de dicha mezcla de aminas grasas.

En otro modo de realización preferido de la invención, la mezcla de aminas grasas se presenta en forma:

- 40
- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo insaturado lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, y
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

En un modo de realización más preferido de la invención, la mezcla de aminas grasas se presenta en forma:

- 45
- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

50 siendo la suma del contenido en peso de dichas aminas grasas de fórmula (I) superior o igual a 90% y estrictamente inferior a 100% con relación al peso de dicha mezcla de aminas grasas.

Como ejemplos de mezclas de aminas grasas según la invención, se pueden citar los productos Tetrameen OV y Tetrameen T comercializados por la sociedad Akzo Nobel.

- 5 El porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de cilindro según la invención se elige de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

La parte de BN aportada por una amina grasa en el lubricante de cilindro según la invención (en miligramos de potasa por gramo de lubricante acabado, o incluso "puntos" de BN) se calcula a partir de su BN intrínseco medido según la norma ASTM D-2896 y de su porcentaje másico en el lubricante acabado:

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

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

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

$\text{BN de amina} = \text{BN intrínseco de la amina sola (ASTM D-2896)}$ .

- 15 En un modo de realización de la invención, el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de cilindro se elige de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de 10 a 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, más preferentemente de 10 a 30 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicho lubricante de cilindro.

En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de cilindro se elige de forma que el BN aportado por este compuesto represente al menos 10%, preferentemente 10 a 50%, más preferentemente 10 a 30%, del BN total de dicho lubricante de cilindro.

- 20 En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico de la mezcla de aminas grasas con relación al peso total del lubricante de cilindro va de 2 a 10%.

En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico de la mezcla de aminas grasas con relación al peso total del lubricante de cilindro va de 2 a 6%.

- 25 En un modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro según la invención no comprende aminas grasas diferentes a las aminas grasas que responden a la fórmula (I).

En otro modo de realización de la invención, el lubricante de cilindro puede comprender al menos otra amina grasa suplementaria diferente a las aminas grasas que responden a la fórmula (I).

La amina grasa suplementaria se puede elegir entre las monoaminas, las diaminas, las triaminas grasas, no alcoxiladas o alcoxiladas.

- 30 En un modo de realización preferido de la invención, el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es estrictamente inferior a 100% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas.

En un modo de realización preferido de la invención, el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) va de 90 a 99,9%, con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas.

#### *Detergentes sobrebasificados o neutros*

- 35 El lubricante de cilindro según la invención comprende al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato y al menos un detergente neutro, eligiéndose el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

- 40 Los detergentes utilizados en los lubricantes de cilindro según la presente invención son bien conocidos por el experto en la técnica

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

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

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

- Estas sales metálicas pueden contener el metal en cantidad aproximadamente estequiométrica con relación al (a los) grupo(s) aniónico(s) del detergente. En este caso, se habla de detergentes no sobrebasificados o “neutros”, aunque aportan también una cierta basicidad. Estos detergentes “neutros” generalmente tienen un BN, medido según la norma ASTM D2896, inferior a 150 mg de KOH/g, o inferior a 100 mg de KOH/g, o incluso inferior a 80 mg de KOH/g de detergente.
- Este tipo de detergentes denominados neutros puede contribuir en parte al BN de los lubricantes de cilindro según la presente invención. Se emplearán, por ejemplo, detergentes neutros de tipo carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, fenatos, naftenatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, de calcio, sodio, magnesio o bario.
- Cuando el metal está en exceso (en cantidad superior a la cantidad estequiométrica con relación al (a los) grupo(s) aniónico(s) del detergente), se trata de detergentes denominados sobrebasificados. Su BN es elevado, superior a 150 mg de KOH de detergente, normalmente de 200 a 700 mg de KOH/g de detergente, preferentemente de 250 a 450 mg de KOH/g de detergente.
- El metal en exceso que aporta el carácter sobrebasificado al detergente se presenta en forma de sales metálicas insolubles en el aceite, por ejemplo carbonato, hidroxilo, oxalato, acetato, glutamato, preferentemente carbonato.
- En un mismo detergente sobrebasificado, los metales de estas sales insolubles pueden ser los mismos que los de los detergentes solubles en el aceite en bien ser diferentes. Se eligen preferentemente entre el calcio, el magnesio, el sodio o el bario.
- Los detergentes sobrebasificados se presentan así en forma de micelas compuestas por sales metálicas insolubles mantenidas en suspensión en el lubricante de cilindro 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 mediante uno o varios tipos de detergentes.
- Los detergentes sobrebasificados que comprenden un único tipo de sal metálica soluble detergente se denominarán generalmente según la naturaleza de la cadena hidrófoba de este último detergente.
- En consecuencia, se llamarán de tipo fenato, salicilato, sulfonato o 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.
- En un modo de realización de la invención, el detergente sobrebasificado y el detergente neutro se pueden elegir entre los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y los detergentes mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.
- En un modo de realización preferido de la invención, el detergente sobrebasificado y el detergente neutro son compuestos a base de metales elegidos entre el calcio, el magnesio, el sodio o el bario, preferentemente el calcio o el magnesio.
- En otro modo de realización preferido de la invención, el detergente sobrebasificado es sobrebasificado con sales insolubles metálicas elegidas entre el grupo de los carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferentemente el carbonato de calcio.
- En otro modo de realización preferido de la invención, el detergente sobrebasificado se elige entre los fenatos, los sulfonatos, los salicilatos y los detergentes mixtos fenatos- sulfonatos- salicilatos, sobrebasificados con carbonato de calcio, más preferentemente sulfonatos y fenatos sobrebasificados con carbonato de calcio.
- En los lubricantes de cilindro según la invención, una parte del BN es aportada por las sales metálicas insolubles del detergente sobrebasificado, en particular los carbonatos metálicos.
- El BN aportado por las sales metálicas de carbonato (o BN de carbonato o  $\text{BN}_{\text{CaCO}_3}$ ) se mide en el detergente sobrebasificado solo y/o en el lubricante final según el método descrito a continuación. Generalmente en un detergente sobrebasificado, el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa de 50 a 95% del BN total del detergente sobrebasificado solo.
- Hay que señalar que ciertos detergentes comprenden también un cierto contenido (mucho menor que los detergentes sobrebasificados) de sales metálicas insolubles (carbonato de calcio), y pueden contribuir ellas mismas al BN de carbonato.
- En un modo de realización de la invención, el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de cilindro se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa

una contribución que va de 20 a 90 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente de 30 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total dicho lubricante de cilindro.

5 En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de cilindro se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución estrictamente superior a 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

10 En un modo de realización preferido de la invención, el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de cilindro se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución superior a 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante e inferior o igual a 90 miligramos de potasa por gramo de lubricante e inferior, preferentemente que va de 30 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicho lubricante de cilindro.

Estas sales metálicas insolubles tienen un efecto antidesgaste favorable por poco que se mantengan dispersas en el lubricante en forma de micelas estables.

15 Por otra parte, los detergentes propiamente dichos, que pueden ser jabones detergentes esencialmente de tipo fenato, sulfonato o salicilato, contribuyen también al BN de los lubricantes según la invención.

El BN de los lubricantes de cilindro según la invención, medido según la norma ASTM D2896 comprende por lo tanto varios componentes distintos, entre ellos al menos:

- 20 1) el BN aportado por las sales metálicas insolubles de los detergentes sobrebasificados y neutros, denominados por extensión "BN de carbonato" o "BN  $\text{CaCO}_3$ ", y medido mediante el método descrito a continuación,
- 2) el complemento de BN, designado en adelante por "BN orgánico", que se puede medir por diferencia entre el BN total según la norma ASTM D-2896 del lubricante y su BN de carbonato, y aportado:
  - por los jabones metálicos de los detergentes sobrebasificados y eventualmente neutros,
  - 25 • por las aminas grasas, (siendo determinado este BN de amina en función del BN de las aminas medidas según la norma ASTM D-2896 y del porcentaje másico de aminas grasas).

30 En un modo de realización de la invención, el porcentaje másico del detergente sobrebasificado y del detergente neutro con relación al peso total del lubricante de cilindro, se elige de forma que el BN orgánico, aportado por los jabones detergentes, puede representar una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que va preferentemente de 10 a 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, más preferentemente de 10 a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicho lubricante de cilindro.

En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de cilindro puede ir de 8 a 30%, preferentemente de 10 a 30%.

En otro modo de realización de la invención, el porcentaje másico del detergente neutro con relación al peso total del lubricante de cilindro puede ir de 5 a 15%, preferentemente de 5 a 10%.

35 El BN de los lubricantes de cilindro según la presente invención es aportado por al menos un detergente sobrebasificado a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, al menos un detergente neutro y al menos una amina grasa de fórmula (I).

El valor de este BN, medido según la norma ASTM D-2896 es superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

40 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 fuel utilizado en asociación con dichos lubricantes de cilindro.

En un modo de realización de la invención, el BN del lubricante de cilindro puede ir de 50 a 100 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente de 60 a 90 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

45 En un modo de realización preferido de la invención, el BN del lubricante de cilindro va de 65 a 80 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente de 65 a 75 miligramos de potasa por gramo de lubricante.

#### *Aceites de base lubricante*

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

50 Los aceites minerales o sintéticos que se utilizan generalmente en la aplicación pertenecen a uno de los grupos I a V según las clases definidas en la clasificación API (o sus equivalentes según la clasificación ATIEL) tal como se resume

más abajo. Además, el o los aceites de base lubricante utilizados en los lubricantes de cilindro según la invención se pueden elegir entre los aceites de origen sintético del grupo VI según la clasificación ATIEL. La clasificación API está definida en American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System" 17ª edición, septiembre de 2012.

- 5 La clasificación ATIEL está definida en "The ATIEL code of Practice", número 18, noviembre de 2012.

	Contenido de compuestos saturados	Contenido de azufre	Índice de viscosidad
Grupo I Aceites minerales	< 90%	> 0,03%	$80 \leq VI < 120$
Grupo II Aceites hidrocrackeados	$\geq 90\%$	$\leq 0,03\%$	$80 \leq VI < 120$
Grupo III Aceites hidrocrackeados o hidroisomerizados	$\geq 90\%$	$\leq 0,03\%$	$\geq 120$
Grupo IV	PAO (poli-alfaolefinas)		
Grupo V	Ésteres y otras bases no incluidas en bases grupos I a IV		
Grupo VI*	Polioléfinas internas (en término anglosajón <i>Poly Internal Olefins</i> o PIO)		

\*para la clasificación ATIEL solamente.

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

- 10 Los aceites de los grupos II y III se obtienen mediante procedimientos de purificación más severos, por ejemplo una combinación entre el hidrotratamiento, el hidrocrackeo, la hidrogenación y el desparafinado catalítico.

Los ejemplos de bases sintéticas de los grupos IV y V incluyen los poliisobutenos, los alquilbencenos y las poli-alfa olefinas tales como los polibutenos.

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

Los aceites de cilindro para motores marinos de dos 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 mm<sup>2</sup>/s medida según la norma ASTM D445.

- 20 Los aceites de grado SAE-40 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 12,5 y 16,3 cSt medida según la norma ASTM D445.

Los aceites de grado SAE-50 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 16,3 y 21,9 cSt medida según la norma ASTM D445.

Los aceites de grado SAE-60 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 21,9 y 26,1 cSt medida según la norma ASTM D445.

- 25 En un modo de realización preferido de la invención, los lubricantes de cilindro tienen una viscosidad cinemática medida según la norma ASTM D445 a 100°C que va de 12,5 a 26,1 cSt, preferentemente de 16,3 a 21,9 cSt.

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

- 30 Generalmente, una formulación clásica de lubricante de cilindro para motores marinos de dos tiempos es de grado SAE-40 a SAE-60, preferentemente SAE-50 (según la clasificación SAE J300) y comprende al menos 40% en peso de aceite de base lubricante de origen mineral, sintético o sus mezclas, adaptado a la utilización para un motor marino. Por ejemplo, se puede utilizar para la formulación de un lubricante de cilindro un aceite de base lubricante del grupo I según la clasificación API, es decir obtenido mediante las siguientes operaciones: destilación de productos brutos seleccionados y luego purificación de estos destilados mediante procedimientos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrotratamiento o hidrogenación. Los aceites de base lubricante del grupo I tienen un índice de viscosidad (IV) que va de 80 a 120; su contenido de azufre es superior a 0,03% y su contenido de compuestos hidrocarbonados saturados es inferior a 90%.

Generalmente, una formulación clásica de lubricante de cilindro para motores marinos de dos tiempos contiene de 18 a 25% en peso, con relación al peso total del lubricante, de un aceite de base del grupo I de tipo BSS (residuo de destilación, de viscosidad cinemática a 100°C próxima a 30 mm<sup>2</sup>/s, generalmente de 28 a 32 mm<sup>2</sup>/s, y de densidad a 15°C que va de 895 a 915 kg/m<sup>3</sup>), y de 50 a 60% en peso, con relación al peso total del lubricante, de un aceite de base del grupo I de tipo 600 NS (destilado, de densidad a 15°C que va de 880 a 900 kg/m<sup>3</sup>, de viscosidad cinemática a 100°C próxima a 12 mm<sup>2</sup>/s).

#### Otros aditivos

En un modo de realización de la invención, el lubricante de cilindro puede comprender además un compuesto suplementario elegido entre:

- 10 - los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente 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, ventajosamente los monoésteres de monoalcoholes y los diésteres de polioles cuyas funciones éster distan como máximo cuatro átomos de carbono contados desde el lado del oxígeno de la función éster.

En un modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro comprende además un compuesto suplementario elegido entre los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y comprende de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes de cadena alquilo lineal saturada.

En un modo de realización preferido de la invención, el contenido de compuesto suplementario tal como se ha definido anteriormente va de 0,01 a 10%, preferentemente de 0,1 a 2% en peso con relación al peso total del lubricante de cilindro.

25 El lubricante de cilindro puede comprender también al menos otro aditivo suplementario elegido entre los dispersantes, aditivos antidesgaste o cualquier otro aditivo funcional.

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

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

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

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

40 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.

En un modo de realización de la invención, el contenido de dispersante puede ser superior o igual a 0,1%, preferentemente de 0,5 a 2%, ventajosamente de 1 a 1,5% en peso con relación al peso total del lubricante de cilindro.

45 Los aditivos antidesgaste protegen las superficies en fricción mediante formación de una película protectora adsorbida sobre estas superficies. El utilizado más corrientemente es el ditiofosfato de zinc o DTPZn. También se encuentran en esta categoría diferentes compuestos fosforados, nitrogenados, clorados y borados.

Existe una gran variedad de aditivos antidesgaste, pero la categoría más utilizada es la de los aditivos fosfosulfurados como los alquiltiofosfatos metálicos, en particular los alquiltiofosfatos de zinc, y más específicamente los dialquiltiofosfatos de zinc o DTPZn. Los compuestos preferidos son de fórmula  $Zn((SP(S)(OR_3)(OR_4))_2$ , donde  $R_3$  y  $R_4$  son grupos alquilo, que comprenden preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono. El DTPZn generalmente está presente en contenidos del orden de 0,1 a 2% en peso con relación al peso total del lubricante de cilindro.

Los fosfatos de aminas, los polisulfuros, principalmente las olefinas sulfuradas, también son aditivos antidesgaste empelados habitualmente.

También se encuentran de forma habitual en los lubricantes de cilindro aditivos antidesgaste y de extrema presión de tipo nitrogenados y sulfurados, tales como por ejemplo los ditiocarbamatos metálicos, en particular el ditiocarbamato de molibdeno. Los ésteres del glicerol también son aditivos antidesgaste. Por ejemplo, se pueden citar los mono-, di- y trioleatos, monopalmitatos y monomiristatos.

- 5 En un modo de realización, el contenido de aditivos antidesgaste va de 0,01 a 6%, preferentemente de 0,1 a 4% en peso con relación al peso total del lubricante de cilindro.

- 10 Los otros aditivos funcionales se pueden elegir entre los agentes espesantes, los aditivos antiespumantes para contrarrestar el efecto de los detergentes, pudiendo ser por ejemplo polímeros polares tales como polimetilsiloxanos, poliacrilatos, aditivos antioxidantes y/o anticorrosión, por ejemplo detergentes organometálicos o tiadiazoles. Estos son conocidos por el experto en la técnica. Estos aditivos generalmente están presentes en un contenido en peso de 0,1 a 5% con relación al peso total del lubricante de cilindro.

En un modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro comprende:

- 15 - de 55 a 85% de al menos un aceite de base,  
 - de 2 a 10% de una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) y en la que el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es superior o igual a 90%, preferentemente estrictamente inferior a 100%, ventajosamente de 90 a 99,9%, con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,  
 - de 8 a 30% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato,  
 20 - de 5 a 15% de al menos un detergente neutro.

En otro modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro consiste esencialmente en:

- 25 - 55 a 85% de al menos un aceite de base,  
 - 2 a 10% de una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) y en la que el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es superior o igual a 90%, preferentemente estrictamente inferior a 100%, ventajosamente de 90 a 99,9%, con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,  
 - 8 a 30% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato,  
 - 5 a 15% de al menos un detergente neutro.

- 30 El conjunto de las características y preferencias presentadas para el aceite de base, la amina grasa, el detergente sobrebaisificado y el detergente neutro, la contribución de la amina grasa de fórmula (I) y la contribución del detergente sobrebaisificado al BN total del lubricante se aplica también a los lubricantes de cilindro anteriores.

En un modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro comprende:

- 35 - de 45 a 84,99% de al menos un aceite de base,  
 - 2 a 10% de una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) y en la que el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es superior o igual a 90%, preferentemente estrictamente inferior a 100%, ventajosamente de 90 a 99,9%, con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,  
 - 8 a 30% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato,  
 40 - 5 a 15% de al menos un detergente neutro,  
 - de 0,01 a 10% de al menos un compuesto suplementario elegido entre los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada.  
 45

En otro modo de realización preferido de la invención, el lubricante de cilindro consiste esencialmente en:

- 50 - 45 a 84,99% de al menos un aceite de base,  
 - 2 a 10% de una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I) y en la que el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es superior o igual a 90%, preferentemente estrictamente inferior a 100%, ventajosamente de 90 a 99,9%, con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,  
 - 8 a 30% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato,  
 - 5 a 15% de al menos un detergente neutro,  
 55 - 0,01 a 10% de al menos un compuesto suplementario elegido entre los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y que comprende

al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada

El conjunto de características y preferencias presentadas para el aceite de base, la amina grasa, el detergente sobrebaisificado, el detergente neutro y el compuesto suplementario, la contribución de la amina grasa de fórmula (I) y la contribución del detergente sobrebaisificado al BN total del lubricante se aplican también a los lubricantes de cilindro anteriores.

La invención también tiene como objetivo la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente para lubricar un motor marino de dos tiempos.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para el lubricante de cilindro se aplica también a la utilización anterior.

La invención también tiene como objetivo la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueles de contenido de azufre inferior a 1% en peso con relación al peso total del fuel, con fueles de contenido de azufre que va de 1 a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel y con fueles de contenido de azufre superior a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

En un modo de realización, la invención tiene como objetivo la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueles de contenido de azufre inferior a 1% en peso con relación al peso total del fuel, y con fueles de contenido de azufre que va de 1 a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para el lubricante de cilindro se aplica también a la utilización anterior.

La invención también tiene como objetivo la utilización de un lubricante de cilindro tal como se ha definido anteriormente para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fuel cuyo contenido de azufre sea inferior o igual a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para el lubricante de cilindro se aplica también a la utilización anterior.

Los compuestos tales como se han definido anteriormente y contenidos en el lubricante de cilindro según la invención, y más particularmente la amina grasa de fórmula (I), el detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato y el detergente neutro, se pueden incorporar en el lubricante de cilindro como aditivos diferentes, principalmente por adición diferente de éstos en los aceites de base.

Sin embargo, también se pueden integrar en un concentrado de aditivos para lubricante de cilindro.

Así, la invención también tiene como objetivo un concentrado de aditivos, para la preparación de lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, teniendo dicho concentrado un BN que va de 100 a 400 mg de potasa por gramo de concentrado, y comprendiendo al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebaisificado con sales metálicas de carbonato, al menos un detergente neutro y al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 y de fórmula (I):



(I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

eligiéndose el porcentaje másico de dicha amina grasa en el concentrado de forma que aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinada según la norma ASTM D-2896 que va de 20 a 300 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

El conjunto de las características y preferencias presentadas por la amina grasa de fórmula (I) se aplica también al concentrado de aditivos anterior.

En un modo de realización de la invención, el concentrado de aditivos puede comprender:



- al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebásificado con sales metálicas de carbonato,
- al menos un detergente neutro,
- al menos un compuesto suplementario elegido entre los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
- al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 y de fórmula (I):



(I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ .

El concentrado de aditivos comprende:

- de 30 a 71% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebásificado con sales metálicas de carbonato,
- de 20 a 50% de al menos un detergente neutro,
- de 9 a 30% de al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 y de fórmula (I):



(I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

En un modo de realización de la invención, el concentrado de aditivos puede comprender:

- de 30 a 70,6% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebásificado con sales metálicas de carbonato,
- de 20 a 50% de al menos un detergente neutro,
- de 0,4 a 25% de al menos un compuesto suplementario elegido entre los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
- de 9 a 30% de al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 y de fórmula (I):



(I)

en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,

El conjunto de las características y preferencias presentadas para la amina grasa, el detergente neutro y el compuesto suplementario se aplica también a los concentrados de aditivos anteriores.

En un modo de realización de la invención, se puede añadir al concentrado de aditivos según la invención al menos un aceite de base para obtener un lubricante de cilindro según la invención.

Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento de lubricación de un motor marino de dos tiempos, comprendiendo dicho procedimiento al menos una etapa de puesta en contacto del motor con un lubricante de cilindro

tal como se ha descrito anteriormente u obtenido a partir de un concentrado de aditivos tal como se ha definido anteriormente.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para el lubricante de cilindro o para el concentrado de aditivos se aplica también al procedimiento de lubricación anterior.

- 5 Otro objetivo de la invención se refiere a un procedimiento para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de un depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fuel cuyo contenido de azufre es inferior a 3,5% con relación al peso total del fuel, comprendiendo al menos una etapa de puesta en contacto del motor con un lubricante de cilindro tal como se ha descrito anteriormente u obtenido a partir de un concentrado de aditivos tal como se ha definido anteriormente.

- 10 El conjunto de las características y preferencias presentadas para el lubricante de cilindro o para el concentrado de aditivos se aplica también al procedimiento anterior.

Los diferentes objetivos de la presente invención y sus modos de realización se comprenderán mejor con la lectura de los ejemplos que siguen. Estos ejemplos se dan a modo indicativo, sin carácter limitativo.

- 15 **Método de medida de la contribución de las sales metálicas insolubles presentes en los detergentes sobrebasificados al BN de los lubricantes de cilindro que contienen dichos detergentes sobrebasificados.**

El método que permite medir la contribución de las sales metálicas insolubles presentes en los detergentes sobrebasificados al BN de los lubricantes de cilindro que contienen dichos detergentes sobrebasificados se define como sigue:

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

- BN de carbonato, aportado por la sobrebasificación del detergente con carbonatos metálicos, generalmente carbonato de calcio, designado en adelante "BN<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>".
- BN denominado orgánico aportado por el jabón metálico del detergente esencialmente del tipo fenato o salicilato o sulfonato.

- 25 El BN de carbonato, designado en adelante como BN<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> se mide, en el lubricante de cilindro o los detergentes sobrebasificados solos, según el siguiente modo de operación. Este tiene como principio atacar la sobrebasificación, carbonato (de calcio), de la muestra con ácido sulfúrico. Este carbonato se transforma en sulfato de calcio con desprendimiento de gas carbónico según la reacción:



- 30 siendo constante el volumen del reactor, la presión aumenta proporcionalmente con el desprendimiento de CO<sub>2</sub>.

*Modo de operación:* Se pesan en un vaso de reacción de 100 ml de volumen, provisto de un tapón en el que se ha adaptado un manómetro diferencial, la cantidad necesaria de producto del que se desea medir el BN<sub>CaCO<sub>3</sub></sub>, para no sobrepasar el límite de medida del manómetro diferencial, que es de 600 mb (mb = milibar) de aumento de presión. La cantidad se determina a partir del gráfico de la figura 2, indicando para cada masa de producto (1 a 10 gramos) la presión medida en el manómetro diferencial (que corresponde al aumento de presión debida al desprendimiento de CO<sub>2</sub>) en función de la parte del BN<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> de la muestra. Si el resultado de BN<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> es desconocido, se pesa una cantidad media de producto de aproximadamente 4 gramos. En todos los casos, se anota la masa de muestra (m).

- 40 El vaso de reacción puede ser de pírex, 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.

En un vaso de reacción que contiene una pequeña barra imantada, se introduce una pequeña cantidad de aceite de base fluido, del tipo 600 NS.

Se ponen aproximadamente 2 ml de ácido sulfúrico concentrado en el vaso de reacción, poniendo cuidado en no agitar el medio en esta etapa.

- 45 Se enrosca el conjunto de tapón y manómetro en el vaso de reacción. Las roscas pueden engrasarse. Se aprieta para tener una estanqueidad perfecta.

Se arranca la agitación, y se agita el tiempo necesario para que la presión se estabilice y la temperatura se equilibre con el medio ambiente. Un tiempo de 30 minutos es suficiente. Se anota el aumento de la 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.

$$P V = n R T$$

5  $P$  = presión parcial de  $\text{CO}_2$  (Pa) (1 Pa =  $10^{-2}$  mb)

$V$  = volumen del recipiente ( $\text{m}^3$ )

$R = 8,32$  (J)

$T = 273 + \sigma(^{\circ}\text{C}) = (\text{K})$

$n$  = número de moles de  $\text{CO}_2$  desprendidos

10 
$$P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} * R * T}{V} * 10^{-2}$$

*Cálculo del número de moles de  $\text{CO}_2$*

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

$m$  = masa de producto en gramos

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

15 
$$\frac{m * \text{BN de carbonato} * \frac{44}{2 * 56,1}}{1.000} = g \text{ de } \text{CO}_2 \text{ desprendido}$$

es decir, en número de moles de  $\text{CO}_2$  desprendido:

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

*Fórmula de cálculo de la presión de  $\text{CO}_2$  en función del BN de carbonato*

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{m * \text{BN de carbonato} * 0,0089 * 10^{-3} * R * T * 10^{-2}}{V}$$

20 *Fórmula de cálculo del BN de carbonato a partir de la presión de  $\text{CO}_2$*

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

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

$P_{\text{CO}_2}$  = valor leído en el manómetro diferencial, en mbares =  $P$  leído

$V$  = volumen del recipiente en  $\text{m}^3 = 0,0001$

25  $R = 8,32$  (J)

$T = 273 + \sigma(^{\circ}\text{C}) = (\text{K})$  ·  $\sigma$  = Temperatura ambiente leída.

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

$$\text{BN de carbonato} = \frac{P \text{ leída} * 0,001}{m * 0,0089 * 10^{-3} * 8,32 * (273 * \sigma \text{ leída}) * 10^{-2}}$$

30 
$$\text{BN de carbonato} = \frac{P \text{ leída}}{m * 0,0074 * R * (273 * \sigma \text{ leída})}$$

El resultado obtenido es el  $BN_{CaCO_3}$  expresado en mg de KOH/g.

El BN aportado por los jabones metálicos de detergentes, también denominado "BN orgánico", se obtiene por diferencia entre el BN total según la norma ASTM D2896 y el  $BN_{CaCO_3}$  medido de esta manera.

## 5 **Ensayo entálpico que mide la eficacia de neutralización de los lubricantes frente al ácido sulfúrico**

El ensayo entálpico que permite la medida de la eficacia de neutralización de los lubricantes frente al ácido sulfúrico se define como sigue.

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

*Principio:*

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 se sigue por la evolución de la temperatura con el tiempo en un reactor adiabático de tipo DEWAR.

A partir de estas medidas, se puede calcular un índice que cuantifica la eficacia de neutralización de un lubricante según la presente invención con relación a un lubricante tomado como referencia, y para una cantidad de ácido añadida que representa un número fijo de puntos de BN a neutralizar. Para ensayar lubricantes de BN 70, se añadirá así, en los siguientes ejemplos, una cantidad de ácido que corresponde a la neutralización de 70 puntos de BN.

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

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

Los valores de estas duraciones de la reacción de neutralización, que son del orden de algunos 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).

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

El tiempo  $t_i$  a la temperatura de comienzo de la reacción corresponde a la primera elevación de temperatura después de poner en marcha la agitación.

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

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

*Material utilizado*

Las geometrías del reactor y del agitador, así como las condiciones de operación se eligen de forma que se realice en régimen químico, donde el efecto de las restricciones de difusión en la fase aceite es despreciable.

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

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, 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 generado 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.

Este sistema se adapta a la medida de tiempos de reacción del orden de 5 a 20 segundos y a la medida de elevación de temperatura de varias decenas de grados a partir de una temperatura de aproximadamente 20°C a 35°C, preferentemente de 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 forma que la reacción de 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.

- 5 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 esta experiencia a una masa de aproximadamente 86 g del lubricante ensayado.

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

- 10 Se introducen en el reactor 7,01 g de ácido sulfúrico concentrado al 75% y 86 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 que se pueda repetir entre dos ensayos, se arranca la agitación con el fin de seguir la reacción en régimen químico. El sistema de adquisición es permanente.

#### *Realización del ensayo entálpico - calibración*

- 15 Para calcular los índices de eficacia de los lubricantes según la presente invención mediante el método descrito anteriormente, se ha elegido tomar como referencia el tiempo de reacción de neutralización medido para un lubricante de cilindro para motor marino de dos tiempos  $L_{ref}$  de BN 70 mg de KOH/g de lubricante (medido mediante la norma ASTM D-2896), que no comprende aminoras grasas según la presente invención.

- 20 Este lubricante de cilindro se obtiene a partir de un aceite de base lubricante mineral obtenido por mezcla de un destilado de densidad a 15°C comprendida entre 880 y 900 kg/m<sup>3</sup> con un residuo de destilación de densidad comprendida entre 895 y 915 kg/m<sup>3</sup> (Brightstock) en una relación destilado/residuo de 3.

- 25 A este aceite de base lubricante se añade un concentrado en el que se encuentra un sulfonato de calcio sobrebásificado de BN igual a 400 mg de KOH/g, un dispersante, un fenato de calcio sobrebásificado de BN igual a 250 mg de KOH/g. Este lubricante de cilindro se formula específicamente para tener una capacidad de neutralización suficiente para ser utilizada con fueles de elevado contenido de azufre, por ejemplo, contenidos de azufre superiores a 3%, incluso a 3,5%, con relación al peso total del fuel.

Este lubricante de referencia contiene 25,50% en masa de este concentrado. Su BN de 70 mg de KOH/g de lubricante es aportado exclusivamente por los detergentes sobrebásificados (fenatos y sulfonatos sobrebásificados) contenido en dicho concentrado.

- 30 Este lubricante de referencia tiene una viscosidad a 100°C comprendida entre 18 y 21,5 mm<sup>2</sup>/s medida según la norma ASTM D445.

El tiempo de reacción de neutralización de este aceite (en adelante denominado  $H_{ref}$ ) es de 75 segundos y su índice de eficacia de neutralización se fija a 100.

#### **EJEMPLOS**

- 35 **Ejemplo 1: Evaluación de las propiedades de resistencia térmica de lubricantes de cilindro según la invención**

Se trata de evaluar la resistencia térmica de lubricantes de cilindro según la invención mediante la realización del ensayo ECBT continuo, y así simular la limpieza del motor en presencia de dichas composiciones.

Para ello, se han preparado diferentes lubricantes de cilindro a partir de los siguientes compuestos:

- 40 - aceite de base lubricante 1: aceites minerales del grupo I o Brightstock de densidad comprendida entre 895 y 915 kg/m<sup>3</sup>,
- aceite de base lubricante 2: aceites minerales del grupo I, en particular denominado Neutral 600NS de viscosidad a 40°C de 120 cSt medido según la norma ASTM D7279,
- 45 - paquete detergente que comprende un fenato neutro de BN igual a 150 mg de KOH/g de fenato, un fenato sobrebásificado de BN igual a 250 mg de KOH/g de fenato sobrebásificado, un sulfonato sobrebásificado de BN igual a 400 mg de KOH/g de sulfonato sobrebásificado, un dispersante de tipo PIB succinimida, un alcohol graso que es una mezcla de monoalcoholes que tienen una cadena hidrocarbonada que comprende de 16 a 18 átomos de carbono y un agente antiespumante,
- 50 - una amina grasa 1: mezcla que comprende 99,9% en peso de una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que comprende de 14 a 16 átomos de carbono y  $R_2$  es un átomo de hidrógeno, de una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que comprende 18 átomos de carbono y  $R_2$  es

un átomo de hidrógeno, y de una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que comprende al menos 20 átomos de carbono,  $R_2$  es un átomo de hidrógeno, y que tiene un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 471 mg de potasa por gramo de amina (Terameen OV de la sociedad AKZO NOBEL),

- 5 - amina grasa 2: mezcla que comprende 99,9% en peso de una triamina grasa que comprende un grupo alquilo que comprende de 14 a 16 átomos de carbono, de una triamina grasa que comprende un grupo alquilo que comprende 18 átomos de carbono y de una triamina grasa que comprende un grupo alquilo que comprende al menos 20 átomos de carbono, y que tiene un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 420 mg de potasa por gramo de amina (Triameen OV de la sociedad AKZO NOBEL).

10 Los lubricantes de cilindro  $L_1$  y  $L_2$  se describen en la tabla I: los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máxicos.

Tabla I

Composiciones	$L_1$ (invención)	$L_2$ (comparativo)
Aceite de base 1	27	27
Aceite de base 2	49	49
Paquete detergente	20,6	20,6
Amina grasa 1	3,4	
Amina grasa 2		3,4

Las características de los lubricantes de cilindro  $L_1$  y  $L_2$  se describen en la tabla II.

15 Tabla II

Composiciones	$L_1$ (invención)	$L_2$ (comparativo)
BN total	68	68
del que el BN aportado por la amina grasa (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	16	14,2
del que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

20 La resistencia térmica de los lubricantes  $L_1$  y  $L_2$  se ha evaluado por lo tanto mediante el ensayo ECBT continuo, por el cual se mide la masa de los depósitos (en mg) generados en determinadas condiciones. Cuanto menor sea esta masa, mejor será la resistencia térmica y por lo tanto la limpieza del motor.

25 Este ensayo simula un pistón de motor que se lleva a temperatura elevada y sobre el que se proyecta el lubricante que procede del cárter.

30 El ensayo emplea 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 ha colocado en estos contenedores, equipados a su vez con una brocha metálica, parcialmente sumergida en el lubricante. Esta brocha tiene un movimiento rotatorio a una velocidad de 1.000 vueltas por minuto, lo que crea una proyección de lubricante en la superficie inferior del vaso de precipitado.

El vaso de precipitado se ha mantenido a una temperatura de 310°C mediante una resistencia eléctrica calefactora, regulada por un termopar.

35 En el ensayo ECBT continuo, el ensayo ha durado 12 horas y la proyección de lubricante ha sido continua durante la duración del ensayo. Este procedimiento permite simular la formación de depósitos en el conjunto pistón-segmento. El resultado es el peso de depósitos medido en el vaso de precipitado.

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.

40 Los resultados se recogen en la siguiente tabla III.

En la tabla III se ha añadido el resultado obtenido para el lubricante de cilindro de referencia  $L_{ref}$  descrito anteriormente.

Tabla III

Composiciones	$L_1$ (invención)	$L_2$ (comparativo)	$L_{ref}$
ECBT continuo (mg)	220	250	230

Los resultados muestran que los lubricantes de cilindro según la invención presentan una buena resistencia térmica y permiten así mejorar la limpieza del motor.

Hay que señalar que la elección específica de una tetraamina de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo que comprende de 16 a 20 átomos de carbono permite mejorar la resistencia térmica con relación a una triamina que contiene también un grupo alquilo que comprende de 16 a 20 átomos de carbono.

También hay que señalar que el lubricante de cilindro según la invención presenta una resistencia térmica ligeramente mejorada con relación al aceite de cilindro de referencia.

#### Ejemplo 2: Evaluación de las propiedades de resistencia térmica de lubricantes de cilindro según la invención

Se trata de evaluar la resistencia térmica de lubricantes de cilindro según la invención mediante la realización del ensayo ECBT continuo, y así simular la limpieza del motor en presencia de dichas composiciones.

Para ello, se han preparado dos lubricantes de cilindro  $L_3$  y  $L_4$  a partir de los siguientes compuestos:

- amina grasa 3: mezcla que comprende 99,9% de una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo insaturado que comprende de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  es un átomo de hidrógeno, y de una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  es un grupo alquilo saturado que comprende de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  es un átomo de hidrógeno, y que tiene un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 477 mg de potasa por gramo de amina (Tetrameen T de la sociedad AKZO NOBEL),
- amina grasa 4: mezcla que comprende 99,9% de una triamina grasa que comprende un grupo alquilo insaturado que comprende de 18 a 20 átomos de carbono y de una triamina grasa que comprende un grupo alquilo saturado que comprende de 18 a 20 átomos de carbono, y un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 430 mg de potasa por gramo de amina (Triameen T de la sociedad AKZO NOBEL),
- los aceites de base 1 y 2 así como el paquete detergente son idénticos a los descritos en el ejemplo 1.

Los lubricantes de cilindro  $L_3$  y  $L_4$  se describen en la tabla IV; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máscicos.

Tabla IV

Composiciones	$L_1$ (invención)	$L_4$ (comparativo)
Aceite de base 1	28,4	28,4
Aceite de base 2	48	48
Paquete detergente	20,6	20,6
Amina grasa 3	3	
Amina grasa 4		3

Las características de los lubricantes de cilindro  $L_3$  y  $L_4$  se describen en la tabla V.

Tabla V

Composiciones	$L_3$ (invención)	$L_4$ (comparativo)
BN total	66	64,8
del que el BN aportado por la amina grasa (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	14,3	12,9
del que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

La resistencia térmica de los lubricantes L<sub>3</sub> y L<sub>4</sub> se ha evaluado por lo tanto mediante el ensayo ECBT continuo, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Los resultados se recogen en la tabla VI.

- 5 En la tabla VI se ha añadido el resultado obtenido para el lubricante de cilindro de referencia L<sub>ref</sub> descrito anteriormente.

Tabla VI

Composiciones	L <sub>3</sub> (invención)	L <sub>4</sub> (comparativo)	L <sub>ref</sub>
ECBT continuo (mg)	222	259	230

- 10 Los resultados muestran que los lubricantes de cilindro según la invención presentan una buena resistencia térmica y permiten así mejorar la limpieza del motor.

Hay que observar que la elección específica de una tetraamina de fórmula (I) en la que R<sub>1</sub> es un grupo alquilo que comprende de 18 a 20 átomos de carbono permite mejorar la resistencia térmica con relación a una triamina que contiene también un grupo alquilo que comprende de 18 a 20 átomos de carbono.

- 15 Tal como en el ejemplo 2, hay que señalar que el lubricante de cilindro según la invención presenta una resistencia térmica ligeramente mejorada con relación al aceite de cilindro de referencia.

**Ejemplo 3: Evaluación de las propiedades de neutralización de lubricantes de cilindro según la invención frente al ácido sulfúrico**

- 20 Se trata de evaluar la eficacia de neutralización frente al ácido sulfúrico de lubricantes de cilindro según la invención, mediante la realización del ensayo entálpico descrito anteriormente.

Para ello se han evaluado los lubricantes L<sub>1</sub> y L<sub>2</sub> tal como se han descrito en el ejemplo 1, así como el lubricante de cilindro de referencia L<sub>ref</sub> descrito anteriormente.

Los resultados se describen en la tabla VII.

Tabla VII

25

Composiciones	L <sub>1</sub> (invención)	L <sub>2</sub> (comparativo)	L <sub>ref</sub>
Índice de eficacia de neutralización	405	588	100

- 30 Estos resultados muestran que la utilización de un lubricante de cilindro según la invención permite obtener una eficacia de neutralización muy buena frente al ácido sulfúrico, siendo esta eficacia muy superior a la obtenida con la utilización de un aceite de referencia.

Hay que señalar que la eficacia de neutralización obtenida mediante la utilización de un lubricante de cilindro según la invención está poco alejada de la obtenida con un lubricante de cilindro que comprende una triamina.

- 35 Así, los ejemplos 1, 2 y 3 demuestran el interés de la elección específica de una amina grasa de fórmula (I) con relación a otras poliaminas grasas, lo que permite obtener a la vez una muy buena eficacia de neutralización y propiedades de resistencia térmica mejoradas, y por lo tanto de limpieza del conjunto pistón-cilindro mejoradas.

**Ejemplo 4: Evaluación de la viscosidad de lubricantes de cilindro según la invención frente al ácido sulfúrico**

Se trata de evaluar el índice de viscosidad para los lubricantes de cilindro según la invención calculado según la norma internacional ASTM D2230.

Para ello, se han preparado dos lubricantes L<sub>5</sub> y L<sub>6</sub> a partir de los siguientes compuestos:

- 40
- amina grasa 5: monoamina oleica etoxilada y que tiene un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 160 mg de potasa por gramo de amina (Ethomeen O/12 de la sociedad AKZO NOBEL),
  - los aceites de base 1 y 2, la amina grasa, así como el paquete detergente son idénticos a los descritos en el ejemplo 1.



Los lubricantes de cilindro L<sub>5</sub> y L<sub>6</sub> se describen en la tabla VIII; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes másicos.

Tabla VIII

Composiciones	L <sub>5</sub> (invención)	L <sub>6</sub> (comparativo)
Aceite de base 1	30	40,4
Aceite de base 2	40,4	30
Paquete detergente	20,6	20,6
Amina grasa 1	9	
Amina grasa 5		9

Las características de los lubricantes L<sub>5</sub> y L<sub>6</sub> se describen en la tabla IX.

Tabla IX

Composiciones	L <sub>5</sub> (invención)	L <sub>6</sub> (comparativo)
BN total	95	68
del que el BN aportado por la amina grasa (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	42,4	14,4
del que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

Los resultados se describen en la tabla X; cuanto más elevado sea el índice de viscosidad, mejor será la estabilidad de la viscosidad en función de la temperatura.

Tabla X

Composiciones	L <sub>5</sub> (invención)	L <sub>6</sub> (comparativo)
Índice de eficacia de neutralización	104	94

Estos resultados muestran que la incorporación de un contenido elevado de amina grasa de fórmula (I) en un lubricante de cilindro permite mantener una estabilidad satisfactoria de la viscosidad en función de la temperatura, mientras que la incorporación de un mismo contenido elevado de amina grasa alcóxilada en un lubricante de cilindro degrada esta estabilidad.

#### **Ejemplo 5: evaluación de las propiedades de resistencia térmica de lubricantes de cilindro según la invención**

Se trata de evaluar la resistencia térmica de lubricantes de cilindro mediante la realización del ensayo ECBT continuo, y así simular la limpieza del motor en presencia de dichas composiciones.

Para ello, se ha preparado el lubricante L<sub>7</sub> a partir de los siguientes compuestos:

- amina grasa 6: mezcla de aminas grasas que comprende 80% de amina grasa de fórmula (I) en la que R<sub>1</sub> es una cadena hidrocarbonada que comprende de 16 a 20 átomos de carbono y R<sub>2</sub> es un átomo de hidrógeno, y 20% de una mezcla de monoaminas y de diaminas grasas, y que tiene un BN medido según la norma ASTM D-2896 igual a 460 mg de potasa por gramo de amina (Polyam S de la sociedad CECA),
- los aceites de base 1 y 2 y el paquete detergente son idénticos a los descritos en el ejemplo 1.

Los lubricantes de cilindro L<sub>1</sub> y L<sub>7</sub> se describen en la tabla XI; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes másicos.

Tabla XI

Composiciones	L <sub>1</sub> (invención)	L <sub>7</sub> (comparativo)
Aceite de base 1	27	27
Aceite de base 2	49	49
Paquete detergente	20,6	20,6
Amina grasa 1	3,4	
Amina grasa 6		3,4

Las características de los lubricantes de cilindro L<sub>1</sub> y L<sub>7</sub> se describen en la tabla XII.

Tabla XII

Composiciones	L <sub>1</sub> (invención)	L <sub>7</sub> (comparativo)
BN total	68	68
del que el BN aportado por la amina grasa (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	16	15,6
del que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato (mg de KOH/g, ASTM D-2896)	37,3	37,3

Por lo tanto, la resistencia térmica de los lubricantes L<sub>1</sub> y L<sub>7</sub> se ha evaluado mediante el ensayo ECBT continuo, tal como se ha descrito en el ejemplo 1.

Los resultados se recogen en la siguiente tabla XIII.

En la tabla XIII se ha añadido el resultado obtenido para el lubricante de cilindro de referencia L<sub>ref</sub> descrito anteriormente.

Tabla XIII

Composiciones	L <sub>1</sub> (invención)	L <sub>7</sub> (comparativo)	L <sub>ref</sub>
ECBT continuo (mg)	220	281	230

Los resultados muestran que los lubricantes de cilindro según la invención presentan una buena resistencia térmica y permiten así mejorar la limpieza del motor.

Estos resultados demuestran la importancia de la presencia de una mezcla de aminas grasas que tiene un contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) de al menos 90% y preferentemente estrictamente inferior a 100% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas en el lubricante de cilindro.

En efecto, la presencia de una mezcla de aminas grasas que comprenden un contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) de como máximo 80% con relación al peso total de la mezcla en un lubricante de cilindro provoca un deterioro de la resistencia térmica, y por lo tanto una degradación de la limpieza del motor.

De esta forma, los ejemplos 1, 2, 3, 4 y 5 demuestran el interés de la elección específica de una mezcla de aminas grasas que tiene un contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) de al menos 90% y preferentemente estrictamente inferior a 100% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas, con respecto a las mezclas de aminas grasas con un contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) inferior a 90% con relación al peso total de la mezcla, con respecto a otras poliaminas grasas o con respecto a aminas alcoxiladas, que permiten obtener a la vez una muy buena eficacia de neutralización y propiedades de resistencia térmica mejoradas, a la vez que mantienen una estabilidad satisfactoria de la viscosidad a lo largo del tiempo.

## REIVINDICACIONES

1. Lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente de 50 a 100 miligramos de potasa por gramo de lubricante, que comprende:

- 5
- al menos un aceite de base lubricante,
  - al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
  - al menos un detergente neutro,
  - una mezcla de aminas grasas que comprende al menos una amina grasa de fórmula (I):



en la que:

- $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
  - $R_2$  representa un átomo de hidrógeno o un grupo  $-(CH_2)_2OH$ ,
- 15

siendo el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) superior o igual a 90% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas,

teniendo la amina grasa un BN determinado según la norma ASTM D-2896 que va de 150 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina, preferentemente de 250 a 600 miligramos de potasa por gramo de amina,

- 20
- eligiéndose el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por este compuesto represente una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro, preferentemente una contribución de 10 a 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, y

- 25
- eligiéndose el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato represente una contribución de al menos 20 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.

2. Lubricante según la reivindicación 1, en la que el contenido en peso de amina grasa de fórmula (I) es estrictamente inferior a 100%, preferentemente va de 90 a 99,9% con relación al peso total de la mezcla de aminas grasas.

- 30
3. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el porcentaje másico de amina grasa con relación al peso total del lubricante se elige de forma que el BN aportado por este compuesto represente al menos 10%, de preferencia 10 a 50%, más preferentemente 10 a 30%, del BN total de dicho lubricante de cilindro.

4. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el porcentaje másico de la mezcla de aminas grasas con relación al peso total del lubricante de cilindro va de 2 a 10%.

- 35
5. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el  $R_1$  representa un grupo alquilo, saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 22 átomos de carbono, preferentemente de 16 a 20 átomos de carbono y/o en el que  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.

6. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la mezcla de aminas grasas se presenta en forma:

- 40
- de al menos una amina de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 16 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 18 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno.
- 45
- y
  - de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno,

o en forma:

- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno, y
- 50

- de al menos una amina grasa de fórmula (I) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 18 a 20 átomos de carbono y R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno.
- 5 7. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los detergentes sobrebasificados y neutros se eligen entre los carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos, y los detergentes mixtos que asocian al menos dos de estos tipos de detergentes.
- 10 8. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante se elige de forma que el BN aportado por las sales metálicas de carbonato representa una contribución estrictamente superior a 20 al BN total de dicho lubricante de cilindro, que preferentemente va de 30 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindro.
- 15 9. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el porcentaje másico del detergente sobrebasificado y del detergente neutro, con relación al peso total del lubricante, se elige de forma que el BN orgánico, aportado por los jabones detergentes, representa una contribución de al menos 10 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferentemente que va de 10 a 60 miligramos de potasa por gramo de lubricante, más preferentemente de 10 a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicho lubricante de cilindro.
- 20 10. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el porcentaje másico del detergente sobrebasificado con relación al peso total del lubricante va de 8 a 30%, preferentemente de 10 a 30% y/o el porcentaje másico del detergente neutro con relación al peso total del lubricante va de 5 a 15%, preferentemente de 5 a 10%.
11. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un compuesto suplementario elegido entre:
- los monoalcoholes grasos primarios, secundarios o terciarios, cuya cadena alquilo es saturada o insaturada, lineal o ramificada, y que comprende al menos 12 átomos de carbono, preferentemente de 12 a 24 átomos de carbono, más preferentemente de 16 a 18 átomos de carbono, ventajosamente los monoalcoholes primarios de cadena alquilo lineal saturada,
  - 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, ventajosamente los monoésteres de monoalcoholes y los diésteres de polioles cuyas funciones éster distan como máximo cuatro átomos de carbono contados desde el lado del oxígeno de la función éster.
12. Lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, cuya viscosidad cinemática medida según la norma ASTM D445 a 100°C va de 12,5 a 26,1 cSt, preferentemente de 16,3 a 21,9 cSt.
13. Utilización de un lubricante de cilindro según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes como lubricante de cilindro único utilizable a la vez con fueles de contenido de azufre inferior a 1% en peso con relación al peso total del fuel, y con fueles de contenido de azufre que va de 1 a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.
14. Utilización de un lubricante según una de las reivindicaciones 1 a 12 para prevenir la corrosión y/o reducir la formación de depósito de sales insolubles metálicas en los motores marinos de dos tiempos durante la combustión de cualquier tipo de fuel cuyo contenido de azufre es inferior o igual a 3,5% en peso con relación al peso total del fuel.
15. Concentrado de aditivos, para la preparación de un lubricante de cilindro que tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 superior o igual a 50 miligramos de potasa por gramo de lubricante, teniendo dicho concentrado un BN que va de 100 a 400 mg de KOH/g de concentrado, y que comprende:
- de 30 a 71% de al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato,
  - de 20 a 50% de al menos un detergente neutro,
  - de 9 a 30% de al menos una amina grasa que tiene un BN que va de 150 a 600 mg de potasa/g de amina según la norma ASTM D-2896 y de fórmula (I):



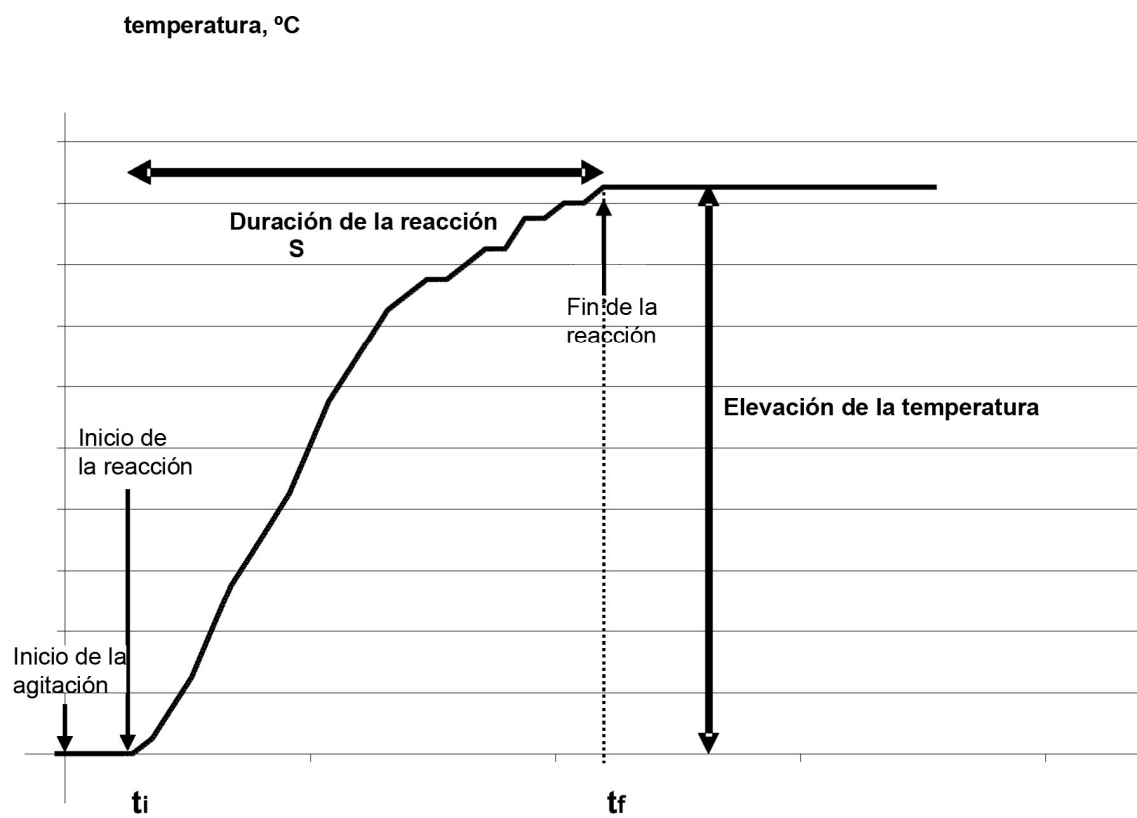
(I)

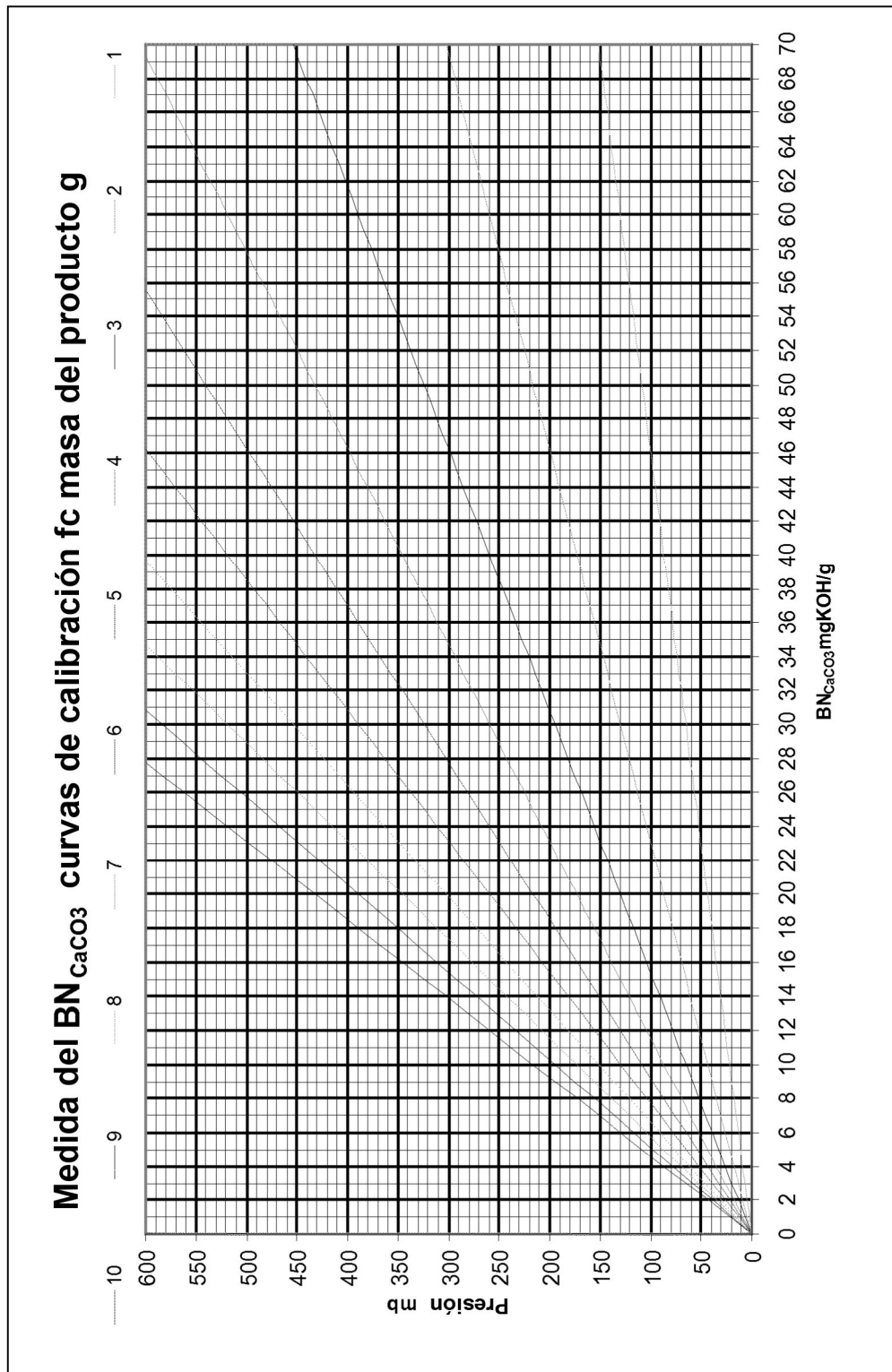
en la que:

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 14 átomos de carbono,
- R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno o un grupo -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH,

eligiéndose el porcentaje másico de dichas aminos grasas en el concentrado de forma que aporte a dicho concentrado una contribución de BN determinada según la norma ASTM D-2896 que va de 20 a 300 miligramos de potasa por gramo de concentrado.

Figura 1





**Figura 2**