

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 209**

51 Int. Cl.:

C10M 141/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2018** **E 18161439 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.01.2020** **EP 3378924**

54 Título: **Lubricación para motor marino**

30 Prioridad:

24.03.2017 EP 17162837

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

06.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MARSH, ADAM y
HUGHES, JONATHAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 771 209 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Lubricación para motor marino

Campo de la invención

5 La presente invención pertenece a la lubricación de motores marinos diésel de combustión interna de cuatro tiempos, normalmente denominados motores de pistón tubular, cuando están alimentados por combustibles de bajo contenido en azufre. Por tanto, normalmente los lubricantes se conocen como aceites de motor de pistón tubular ("TPEOs").

Antecedentes de la invención

10 Los motores de pistón tubular se pueden usar en aplicaciones marinas de tracción de ferrocarril y generación de energía, y tienen una velocidad más elevada que los motores de cruceta. Se usa un lubricante individual (TPEO) para la lubricación del cilindro y el cárter del cigüeñal. Todas las piezas móviles principales del motor, es decir, los cojinetes terminales grandes y principales, el eje de distribución y el mecanismo de distribución por válvulas, están lubricados por medio de un sistema de circulación con bomba. Los revestimientos de cilindro están lubricados
15 parcialmente por medio de lubricación por salpicadura y parcialmente por medio de aceite procedente de los sistemas de circulación que encuentra en su camino hasta la pared del cilindro, a través de orificios en la faldilla del pistón por medio de una varilla de conexión y una muñequilla de pistón.

Movido por cuestiones de salud y ambientales, existe un creciente interés por el uso de combustible de bajo contenido en azufre para la operación de motores de pistón tubular. Por tanto, resulta deseable proporcionar TPEOs
20 diseñados para su uso con combustible de bajo contenido en azufre en los que el TPEO tenga un bajo número de base, pero sea capaz de proporcionar estabilidad oxidativa, control de aumento de viscosidad y rendimiento de detergencia mejorado.

El documento EP-A 3 020 790 ("790") describe dicho TPEO pero que incluye una combinación específica de
25 detergentes con exceso de base medio y elevado que comprenden sales con exceso de base de ácidos hidroxibenzoicos definidos con sustitución de alquilo lineal. El documento 790 describe TPEOs que contienen antioxidantes amínicos (de los que se dice que mejoran la estabilidad oxidativa y el control de aumento de viscosidad) y agentes anti-desgaste de ditiofosfato de dialquilo. El documento 790 afirma que los TPEOs de su invención no contienen una sal de ácido sulfónico, o un detergente convencional basado en salicilato, o un alquil
fenato de metal sulfurizado.

El documento 2016/131929 ("929") también describe dicho TPEO que incluye una combinación específica de
30 detergentes. Describe TPEOs que contienen agentes anti-desgaste de dialquilditiofosfato de cinc y dispersantes de succinimida no sometida a postratamiento (es decir, sin boro).

El documento WO 2016/184897 ("897") también describe dicho TPEO que incluye una combinación específica de
35 detergentes. Describe TPEOs que contienen agentes antidesgaste de dialquilditiofosfato de cinc y dispersantes de succinimida no sometidos a postratamiento en los ejemplos comparativos. El documento 897 establece que la succinimida preferida no contiene boro.

Sumario de la invención

La presente invención permite que los detergentes no presentes en los TPEOs de la invención del documento 790
40 se usen de forma satisfactoria, y en presencia de cantidades bajas de antioxidantes amínicos y agentes anti-desgaste de dialquilditiofosfato de cinc (reduciendo de este modo el coste). Esto se hace mediante el uso de una cantidad definida de dispersante borado, dispersantes borados que no se describen en el documento 790.

Cuando se usa un detergente de sulfonato en la presente invención, es posible mejorar la estabilidad a temperatura
elevada y reducir la necesidad de aditivos adicionales. Además, el uso de combinaciones de detergente de salicilato/sulfonato hace posible mejorar tanto el control de oxidación como la estabilidad a temperatura elevada.

45 En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de aceite lubricante para motor marino diésel de pistón tubular de bajo contenido en azufre que comprende o está formada por medio de mezcla de

(A) un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad de un 50 % en masa o más de la composición; y en
cantidades respectivas de menos de un 50 % en masa de la composición,

(B) un detergente de metal con exceso de base que comprende una sal metálica de un tensioactivo seleccionado
50 entre un fenol con sustitución de hidrocarbilo, un ácido sulfónico con sustitución de hidrocarbilo, y un ácido hidroxibenzoico con sustitución de hidrocarbilo;

(C) un dihidrocarbilo ditiofosfato de cinc en una cantidad de 50 a 500 ppm en peso en términos de contenido de P tal
y como se mide por medio de ASTM D5185;

(D) opcionalmente, un antioxidante amínico en una cantidad de hasta 400 ppm en peso en términos de contenido de N tal y como se mide por medio de ASTM D5762; y

(E) un dispersante borado que no contiene cenizas en una cantidad de 10 a 500 ppm en peso en términos de contenido de B tal y como se mide por medio de ASTM D5185,

- 5 presentando la composición un TBN de 5 a menos de 20, preferentemente de 8 a 15, mg de KOH/g tal y como se mide por medio de ASTM D2896.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona un método para operar un motor de pistón tubular de cuatro tiempos que comprende

- 10 (i) alimentar el motor con un combustible marino de bajo contenido en azufre, presentando el combustible un contenido de azufre igual o menor que un 0,5 % en masa de azufre con respecto al peso total del combustible, tal y como se mide por medio de ASTM D2622; y

(ii) lubricar el motor con una composición de aceite lubricante del primer aspecto de la invención.

Definiciones

- 15 En la presente memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando se usan, tienen los significados siguientes:

"Ingredientes activos" o "a.i." se refiere al material aditivo que no es diluyente o disolvente.

- 20 "Comprender" o cualquier palabra cognada especifica la presencia de las características, etapas, números o componentes comentados, pero no excluye la presencia o adición de una o más de otras características, etapas, números o componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o cognados pueden quedar englobadas por "comprende" o cognados, donde "consiste esencialmente en" permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la cual se aplican;

"Cantidad principal" significa un 50 % en masa o más de una composición, preferentemente un 60 % en masa o más, incluso más preferentemente un 70 % en masa o más;

- 25 "Cantidad secundaria" significa menos de un 50 % en masa de una composición, preferentemente menos de un 40 % en masa, incluso más preferentemente menos de un 30 % en masa;

"TBN" significa el número total de base tal y como se mide por medio de ASTM D2896;

- 30 "Combustible marino de bajo contenido de azufre" significa un combustible que tiene un 0,5 % en peso o menos, de un 0,5 a un 0,05 % en peso, o de un 0,1 a un 0,0015 % en peso de azufre, con respecto al peso total del combustible, y puede ser un combustible que cumple la especificación de combustible destilado marino comentada en la norma internacional ISO 8217:2010.

Además, en la presente memoria descriptiva, si y cuando se usa:

"contenido de calcio" es como se mide por medio de ASTM D5185;

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

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

- 35 "contenido de azufre" es como se mide por medio de ASTM D2622;

"contenido de boro" es como se mide por medio de ASTM D5185;

"contenido de nitrógeno" es como se mide por medio de ASTM D5762;

"contenido de cinc" es como se mide por medio de ASTM D5185;

"kV100" significa viscosidad cinemática a 100 °C tal y como se mide por medio de ASTM D445.

- 40 También se comprenderá que diversos componentes usados, esenciales, así como óptimos y habituales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto que se puede obtener como resultado de cualquiera de dichas reacciones.

Además, se comprende que se pueden combinar independientemente cualesquiera límites superiores o inferiores de relación, intervalo y cantidad, explicados en la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

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

Aceite de viscosidad lubricante (A)

- 5 La composición lubricante contiene una proporción principal de un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites lubricantes pueden variar en cuanto a viscosidad desde aceites minerales destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40, tal como de 3 a 15 mm²/s, como se mide a 100 °C, y un índice de viscosidad de 80 a 100, tal como de 90 a 95. El aceite lubricante puede comprender más de un 60, típicamente más de un 70 % en masa de la composición.
- 10 Los aceites naturales incluyen aceites animales y vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos e hidro-refinados, aceites minerales tratados con ácido o tratados con disolvente de tipo parafínico, nafténico y nafténico-parafínico mixtos. Los aceites de viscosidad lubricante procedentes de carbón o esquisto también sirven como aceites de base útiles.
- 15 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburo y aceites de hidrocarburo sustituido tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecylbencenos, tetradecylbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.
- 20 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por medio de esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos quedan ejemplificados por polímeros de polioxialquileo preparados por medio de polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres alquílicos o arílicos de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, éter de metil-poliisopropilen glicol que tiene un peso molecular de 1000 o éter difenílico de polietilén glicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres mono y policarboxílicos de los mismos,
- 25 por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres de ácido graso mixto C₃-C₈ y diéster de oxo ácido C₁₃ de tetraetilen glicol.
- 30 Otras clase apropiada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquil succínicos y ácidos alquénil succínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquénil malónicos) con una diversidad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, ácido hexílico, ácido dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilén glicol, monoéter de dietilén glicol, propilén glicol). Los ejemplos específicos de dichos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebacato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, sebacato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azelato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster 2-etilhexílico de dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado por reacción de un mol de
- 35 ácido sebáico con dos moles de tetraetilen glicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.
- Los ésteres útiles como aceites sintéticos también incluyen los formados a partir de ácido monocarboxílico C₅ a C₁₂ y polioles y poliol ésteres tales como neopentil glicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.
- 40 Los aceites basados en silicio tales como aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliarylloxisilicona y los aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, tetra(2-etilhexil)silicato, tetra-(4-metil-2-etilhexil)silicato, tetra(p-terc-butyl-fenil)silicato, hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.
- 45 Se pueden usar aceites re-refinados, refinados y no refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los que se obtienen directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente a partir de operaciones de retorta; aceite de petróleo obtenido directamente a partir de destilación; o un aceite de éster obtenido directamente a partir de esterificación y usado sin tratamiento de purificación adicional son aceites no refinados.
- 50 La publicación de American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, 14ª edición, Diciembre de 1996, Adenda 1, Diciembre 1998 reconoce reservas de base como se muestra a continuación:
- a) las reservas de base del Grupo I contienen menos de un 90 por ciento de saturados y/o más de un 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual que 80 y menor que 120 usando métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- 55 b) las reservas de base del Grupo II contienen igual o más de 90 por ciento de saturados e igual o menos de un

0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad igual o mayor de 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.

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

d) las reservas de base del Grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

e) las reservas de base del Grupo V incluyen la totalidad de otras reservas de base no incluidas en el Grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para la reserva de base se tabulan a continuación:

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

La presente invención se puede usar con todos los aceites de base anteriores.

La presente invención se adapta particularmente a aceites que contienen igual o más de un 90 % de saturados y menor o igual que un 0,03 % de azufre que el aceite de viscosidad lubricante, por ejemplo, Grupo II, III, IV o V. También incluyen reservas de base procedentes de hidrocarburos sintetizados por medio del proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch, en primer lugar, se genera el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "singas") y posteriormente se convierte en hidrocarburos, usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Típicamente, estos hidrocarburos requieren el procesamiento posterior con el fin de resultar útiles como aceite de base. Por ejemplo, por medio de métodos conocidos en la técnica, se pueden hidro-isomerizar; hidro-craquear e hidro-isomerizar; someter a eliminación de cera; o hidro-isomerizar y someter a eliminación de cera. El singas puede, por ejemplo, estar formado a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por medio de reformado de vapor, cuando la reserva de base se puede denominar aceite de base gas-a-líquido ("GTL"); o a partir de la gasificación de biomasa, cuando la corriente de base se puede denominar aceite de base biomasa-a-líquido ("BTL" o "BMTL"); o a partir de la gasificación de carbón, cuando la corriente de base se puede denominar aceite de base de carbón-a-líquido ("CTL").

Preferentemente, el aceite de viscosidad lubricante de la presente invención contiene un 50 % en masa o más de dichas reservas de base. Puede contener un 60, tal como un 70, 80 o un 90 % en masa o más de dicha reserva de base o una mezcla de las mismas. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente la totalidad de dicha reserva de base o una mezcla de las mismas.

Un TPEO puede emplear un 5-35, preferentemente un 7-20, más preferentemente un 12-15 % en masa de un paquete de concentrado o aditivos, siendo el resto la reserva de base.

Preferentemente, el TPEO tiene un TBN de composición (usando D2896) de 8-15.

Se pueden mencionar las siguientes como proporciones típicas de aditivos en TPEO.

Aditivo	% en masa a.i. (ancho)	% en masa de a.i. (preferido)
Detergente(s)	0,5-12	2-8
Dispersante(s)	0,5-5	1-3
Agente(s) anti-desgaste	0,1-1,5	0,5-1,3
Inhibidor de oxidación	0,2-2	0,5-1,5
Inhibidor de óxido	0,03-0,15	0,05-0,1
Dispersante de punto de fluidez	0,03-1,15	0,05-0,1
Reserva de base	Equilibrio	Equilibrio

No obstante, estas proporciones están modificadas en la presente invención de acuerdo con las limitaciones que se comentan en la presente memoria.

El TBN del TPEO de la invención está en el intervalo de 5 a menos de 20, tal como de 5 a 18, tal como de 8 a 15.

Detergentes metálicos con exceso de base (B)

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

10 Un detergente comprende una cabeza polar y una cola hidrófoba larga. Se incluyen grandes cantidades de base metálica por medio de reacción de un exceso de un compuesto metálico, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono para proporcionar un detergente con exceso de base que comprende un detergente neutralizado como capa externa de una micela base metálica (por ejemplo, carbonato).

15 Preferentemente, el detergente es un aditivo de metal alcalino o metal alcalino térreo tal como una sal de un tensioactivo de bario, sodio, magnesio o calcio soluble en aceite o dispersable en aceite, con exceso de base seleccionada entre fenol, ácido sulfónico y ácido hidroxibenzoico, en la que el exceso de base se proporciona por medio de una sal del metal insoluble en aceite, por ejemplo un carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que se estabiliza por medio de una sal del tensioactivo soluble en aceite. La sal de tensioactivo soluble en aceite puede ser igual o diferente del metal de la sal insoluble en aceite. Preferentemente, el metal, ya sea el metal de la sal soluble en aceite o insoluble en aceite, es calcio. Los ácidos están sustituidos con hidrocarbilo, tal como sustitución de alquilo, como se conoce en la técnica.

20 El TBN del detergente puede ser reducido, es decir, menor de 50 mg de HOH/g, medio, es decir, 50-150 mg de HOH/g, o elevado, es decir, por encima de 150 mg de KOH/g, como viene determinado por medio de ASTM D2896. Preferentemente, el TBN es medio o elevado, es decir, más de 50 TBN. Más preferentemente, el TBN es de al menos 60, más preferentemente al menos 100, más preferentemente al menos 150, y hasta 500, tal como hasta 350 mg de KOH/g, tal y como viene determinado por medio de ASTM D2896.

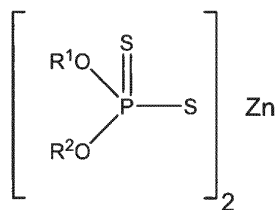
La masa de jabón en el TPEO puede ser de un 0,1 a un 4, tal como de un 0,4 a un 3,3 % en masa.

Preferentemente, el tensioactivo está en forma de ácido hidroxibenzoico tal como ácido salicílico sustituido con hidrocarbilo. El tensioactivo puede ser un ácido individual, una mezcla de ácidos, o un complejo de diferentes ácidos. Ventajosamente, el detergente puede ser una mezcla de un salicilato y un sulfonato.

30 Dihidrocarbilitiofosfato de cinc (c)

Se pueden preparar sales de ditiofosfato de dihidrocarbilo de acuerdo con técnicas conocidas primero mediante la formación de un ácido dihidrocarbilitiofosfórico (DDPA), normalmente mediante reacción de uno o más alcoholes o un fenol con P_2S_5 y posterior neutralización del DDPA formado con un compuesto metálico. Por ejemplo, se puede preparar un ácido ditiofosfórico mediante reacción de mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se puede preparar un ácido ditiofosfórico mediante reacción de mezclas de alcoholes primarios y secundarios. Alternativamente, se pueden preparar ácidos ditiofosfóricos en los que los grupos hidrocarbilo son de carácter completamente secundario y los grupos hidrocarbilo sobre los otros son de carácter completamente primario. Para preparar la sal metálica, se podría usar cualquier compuesto metálico básico o neutro, pero de la manera más general, se emplean hidróxidos y carbonatos. Frecuentemente, los aditivos comerciales contienen un exceso de metal debido al uso de un exceso de compuesto metálico básico en la reacción de neutralización.

Al menos un 50 % en moles del componente (C) es un ditiofosfato de alquilo en el que el grupo alquilo es un grupo alquilo primario C_6 y puede venir representado por la siguiente fórmula:



45 en la que R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo primarios que contienen 6 átomos de carbono, tal como n-hexilo.

Preferentemente, al menos un 60, al menos un 70, al menos un 80 o al menos un 90 % en moles del componente (C) es el dialquil ditiofosfato de cinc. Más preferentemente, todo el componente (C) es el dialquil ditiofosfato de cinc.

(C) constituye de 50 a 500, tal como 200-400 ppm en peso en términos de contenido de P del TPEO. (C) puede ser un dialquilditiofosfato de cinc primario y/o secundario.

Antioxidante amínico (D)

- 5 A modo de ejemplo de antioxidantes amínicos se pueden mencionar aminas aromáticas secundarias tales como diarilamina, por ejemplo, difenilaminas en las que cada grupo fenilo tiene sustitución de alquilo con un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono.

Preferentemente, el antioxidante se proporciona en la composición en una cantidad de 10-400, tal como 10-300, tal como 10-200, tal como 50-200 ppm en peso en términos de contenido de N. En una realización de la invención, dicho antioxidante no está presente.

- 10 Dispersante borado sin ceniza (E)

Los dispersantes sin ceniza son material orgánico no metálico que sustancialmente no forma ceniza cuando experimenta combustión. Comprenden un hidrocarburo de cadena larga con una cabeza polar, procediendo la polaridad de la inclusión de, por ejemplo, un átomo de O, P o N. El hidrocarburo es un grupo oleófilo que confiere solubilidad en aceite y tiene, por ejemplo, 40-500 átomos de carbono. De este modo, los dispersantes sin ceniza pueden comprender una cadena principal polimérica soluble en aceite que tiene grupos funcionales que son capaces de asociarse con partículas objeto de dispersión.

De manera destacable, los ejemplos de dispersante sin ceniza son succinimidas, por ejemplo, anhídrido succínico de poliisobueno y productos de condensación de poliamina.

- 20 En la presente invención, se usan dispersantes borados sin ceniza con el fin de proporcionar el contenido de boro definido. Preferentemente, es de 10-200, tal como de 10-150, tal como de 50-150 ppm, en peso en términos de contenido de B.

Se pueden proporcionar otros aditivos tales como otros dispersantes, agentes de reducción del punto de fluidez, anti-espumantes, inhibidores de óxido metálico y/o des-emulsionantes, si fuese necesario.

- 25 Las expresiones "soluble en aceite" o "dispersable en aceite", tal y como se usan en la presente memoria, no necesariamente indican que los compuestos o aditivos sean solubles, se puedan disolver, sean miscibles o susceptibles de suspensión en aceite en todas las proporciones. No obstante, hacen referencia a que son, por ejemplo, solubles o dispersables de manera estable en aceite, en cantidad suficiente para ejercer su efecto deseado en el entorno en el que se emplea el aceite. Además, la incorporación adicional de otros aditivos puede también permitir la incorporación de niveles más elevados de aditivo particular, si se desea.

- 30 Las composiciones lubricantes de la presente invención comprenden componentes individuales definidos (es decir, por separado) que pueden permanecer o no con la misma forma química antes y después de la mezcla.

Puede resultar deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes o concentrados que comprendan los aditivos, de manera que se puedan añadir los aditivos de forma simultánea al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite lubricante. La disolución del(de los) paquete(s) de aditivo en el aceite lubricante se puede facilitar por medio de disolventes y mezcla acompañada con calentamiento suave, pero no resulta esencial. El(los) paquete(s) de aditivos típicamente se formula(n) para incorporar el(los) aditivo(s) en cantidades apropiadas con el fin de proporcionar la concentración deseada, y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando se combina(n) el(los) paquete(s) de aditivos con una cantidad predeterminada de lubricante de base.

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

Típicamente, las formulaciones finales contienen de aproximadamente un 5 a un 40 % en masa del(de los) paquete(s) de aditivo, siendo el resto el aceite de base.

45 Ejemplos

La presente invención se ilustra por medio de los siguientes ejemplos, aunque no de forma limitante.

Preparaciones

Se mezclaron aceites de motor de pistón tubular (TPEOs) para que comprendieran uno o más de

- un aceite de base del Grupo I
- un dispersante de succinimida

50

- un detergente de salicilato de calcio con exceso de base
- un agente anti-desgaste de dialquiltio fosfato de cinc (ZDDP)
- un anti-oxidante de difenil amina alquilada (DPA)

5 Estos componentes fueron idénticos exceptuando que los ejemplos de la invención (1 y 2) contenían cada uno de ellos un dispersante borado de succinimida mientras que el ejemplo de comparación (A) contenía un dispersante no borado.

La composición de los TPEOs se explica en la tabla siguiente.

Tabla I

	A (comparación)	1	2
TBN	13,56	13,36	13,21
ppm de B	0	120	120
ppm de N de DPA	260	180	180
ppm de N de dispersantes	250	320	250
ppm de P de ZDDP	550	360	350
ppm de Zn de ZDDP	610	390	390

10 Las principales diferencias son que los Ejemplos 1 y 2 contienen cada uno de ellos B mientras que el Ejemplo A no; y que el Ejemplo 1 y 2 contienen menos DPA y menos ZDDP que el Ejemplo A.

Ensayo y Resultados

Se sometió cada una de las composiciones A, 1 y 2 a tres ensayos:

- 15 • El Ensayo de Tubo Caliente de Komatsu (KHTT) que es un ensayo de sobremesa de la industria de lubricación que mide el grado de detergencia a temperatura elevada y la estabilidad térmica y oxidativa de un aceite lubricante. El ensayo se llevó a cabo a 320 °C y los resultados se expresan como puntuación en la que un número más elevado indica un mejor rendimiento.
- 20 • El Ensayo de Calorimetría de Barrido Diferencial (PDSC) se usa para evaluar la estabilidad oxidativa de película fina de aceites lubricantes y se lleva a cabo de acuerdo con ASTM D-6186. Los ensayos se llevan a cabo a 210 °C y los resultados se expresan en tiempo (en minutos) en el que comienza la oxidación de los aceites. De este modo, un mayor tiempo indica un mejor rendimiento.
- El Ensayo de Oxidación GFC se lleva a cabo de acuerdo con GFC Tr-21-A-90 PAI. Se mide el PAI (aumento del área de pico) tras 216 horas, y se calcula el % de aumento de KV100 medido también tras 216 horas y el % de TBN restante tras 216 horas. Números más bajos indican un mejor rendimiento.

25 Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

Ensayos

Ejemplos	KHTT	P DSC	PAI	GFC	
				% de aumento de KV 100	Cambio de TBN
A	0	21,8	507,5	60,5	-7,3
1	2	25,0	317,10	31,30	-5,9
2	1,5	25,0	321,30	32,50	-5,8

En los resultados, los ejemplos de la invención (1 y 2), que contenían B y niveles menores de ZDDP y DPA, proporcionaron un mejor rendimiento en todos los ensayos, en comparación con el ejemplo comparativo (A).

Se preparó un segundo grupo de TPEOs y se sometió a ensayo.

Preparaciones

- 5 Se mezclaron cinco TPEOs para comprender uno o más de
 - un aceite de base del Grupo I
 - un dispersante de succinimida
 - detergentes de salicilato de calcio y/o sulfonato de calcio con exceso de base
 - un agente anti-desgaste de dialquiltio fosfato de cinc (ZDDP)
- 10
 - opcionalmente, un anti-oxidante de difenil amina alquilada (DPA).

Las composiciones de los cinco TPEOs se explican en la tabla siguiente, siendo los ejemplos B y C de comparación y los ejemplos 3-5 de la invención.

Tabla 2

	B (comparación)	C (comparación)	3	4	5
TBN	11,9	11,9	12,1	11,9	14,9
Detergente de metal	Salicilato	Salicilato	Sulfonato	Salicilato y sulfonato	Salicilato y sulfonato
Nivel de jabón (% en masa)	1,53	1,123	1,085	1,49	1,747
ppm de B	0	78	78	65	59
ppm de N de DPA	260	0	50	0	0
ppm de N de dispersante	250	310	240	210	240
ppm de P de ZDDP	896	560	320	352	387
ppm de Zn de ZDDP	985	616	352	388	425

15 Ensayos y Resultados

Se sometió cada una de las cinco composiciones al Ensayo de Oxidación KHTT y GFC como se describe y también al ensayo de equipo recíproco de alta frecuencia (HFRR) descrito a continuación.

Se sometieron a ensayo las muestras de las formulaciones anteriores usando un equipo recíproco de alta frecuencia de PCS Instruments (HFRR) con un protocolo normalizado que comprendía las siguientes condiciones:

- 20
 - 15 minutos
 - 20 Hz de reciprocidad de longitud de recorrido de 1 mm
 - 400 g de carga usando sustratos convencionales de acero proporcionados por el fabricante del equipo
 - de 80 °C a 380 °C a 20 °C por minuto

- 25 Se tomaron las temperaturas (°C) a partir del punto en el que ya no se recibe la respuesta friccional consistente a partir de la muestra de ensayo (aparición de raspado), tal y como se mide por medio del software del equipo HFRR. Una vez sucedió esto, se consideró que el aceite ya no era capaz de proporcionar protección suficiente frente al desgaste. La aparición de raspado se correlaciona con el coeficiente mínimo de fricción. Los resultados más elevados son los mejores.

Los resultados se resumen en la tabla siguiente.

Ejemplos	KHTT	HFRR	PAI	% de aumento de KV100	Cambio de TBN
B	0	295	636	111	37
C	0	290	560	86	40
3	3	> 375	505	71	40
4	2	354	429	34	60
5	1,5	361	450	36	65

En los resultados, los ejemplos de la invención (3-5) de menor nivel de ZDDP que contienen B se comportaron mejor y la presencia de sulfonato de Ca en el Ejemplo 4 y 5 dio lugar a un rendimiento mejorado; en particular, una estabilidad a temperatura elevada y una resistencia a la oxidación mejoradas.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de aceite lubricante para motor diésel de pistón tubular de combustible marino de bajo contenido en azufre que comprende o está formada mediante mezcla de
 - (A) un aceite de viscosidad lubricante en una cantidad de un 50 % en masa o más de la composición; y en cantidades respectivas de menos de un 50 % en masa de la composición,
 - (B) un detergente de metal con exceso de base que comprende una sal metálica de un tensioactivo seleccionado entre un fenol con sustitución de hidrocarbilo, un ácido sulfónico con sustitución de hidrocarbilo y un ácido hidroxibenzoico con sustitución de hidrocarbilo;
 - (C) un dihidrocarbilditiofosfato de cinc en una cantidad de 50 a 500 ppm en peso en términos de átomos de P tal y como se mide por medio de ASTM D5185;
 - (D) opcionalmente, un antioxidante amínico en una cantidad de hasta 400, preferentemente en una cantidad de 200 (preferentemente, cuando está presente, de 10 a 200) ppm en peso en términos de átomos de N tal y como se mide por medio de ASTM D5762; y
 - (E) un dispersante borado que no contiene cenizas en una cantidad de 10 a 500 ppm en peso en términos de contenido de B tal y como se mide por medio de ASTM D5185,presentando la composición un TBN de 5 a menos de 20, preferentemente de 8 a 15, mg de KOH/g tal y como se mide por medio de ASTM D2896.
- 2.- La composición de la reivindicación 1, en la que la viscosidad de aceite lubricante es un aceite de base del Grupo I y/o Grupo II; preferentemente un aceite de base del Grupo I.
- 3.- La composición de la reivindicación 1, en la que (B) proporciona a la composición un nivel de jabón de un 0,1 a un 4, preferentemente de un 0,4 a 3,3 % en masa.
- 4.- La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que, en (B), el tensioactivo es un ácido hidroxibenzoico con sustitución de hidrocarbilo en forma de un ácido salicílico con sustitución de hidrocarbilo.
- 5.- La composición de la reivindicación 4, en la que el detergente también incluye un sulfonato.
- 6.- La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que (C) es un dialquilditiofosfonato de cinc primario y/o secundario.
- 7.- La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que (D), si está presente, es una difenilamina alquilada.
- 8.- La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que (E) es una succinimida borada.
- 9.- Un método de operación de un motor de pistón tubular de cuatro tiempos que comprende
 - (i) alimentar el motor con un combustible marino de bajo contenido en azufre, presentando el combustible un contenido de azufre igual o menor que un 0,5 % en masa de azufre con respecto al peso total del combustible, tal y como se mide por medio de ASTM D2622; y
 - (ii) lubricar el motor con una composición de aceite lubricante de una cualquiera de las reivindicaciones 1-8.
- 10.- El método de la reivindicación 9 en la que el combustible marino de bajo contenido de azufre es un combustible destilado.