

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 237**

51 Int. Cl.:

**C10M 169/04** (2006.01)

**C10N 10/04** (2006.01)

**C10N 30/04** (2006.01)

**C10N 40/25** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2010 E 10711851 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2013 EP 2417233**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

**07.04.2009 EP 09157524**

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

**06.11.2013**

73 Titular/es:

**INFINEUM INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)  
PO Box 1 Milton Hill  
Oxford OX13 6BB, GB**

72 Inventor/es:

**GARNER, TERRY;  
GREGORY, LAURA;  
HARTLEY, JOSEPH y  
WATTS, PETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 428 237 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 de motor marino

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a una composición lubricante de motor marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de cuatro tiempos de ignición por compresión (diésel) y a la lubricación de dicho motor.

**Antecedentes de la invención**

10 Los motores marinos de pistón tubular usan generalmente fueloil pesado ("HFO") para funcionamiento en mar abierto. El fueloil pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluye hasta un 15% de asfaltenos, definidos como la fracción de destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (por ejemplo, heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (por ejemplo, tolueno). Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante de motor como contaminantes por el cilindro o las bombas e inyectores de combustible, y puede ocurrir entonces la precipitación de asfalto, manifestada como "pintura negra" o "lodo negro" en el motor. La presencia de dichos depósitos carbonáceos sobre la superficie de un pistón puede actuar como capa aislante que puede dar como resultado la formación de fisuras que se propagan entonces a través del pistón. Si una fisura atraviesa el pistón, los gases de combustión calientes pueden entrar en el cárter, dando posiblemente como resultado la explosión del cárter.

15 Por lo tanto, es altamente deseable que los aceites de motor de pistón tubular ("TPEO") impidan o inhiban la precipitación de asfalto. La técnica anterior describe modos de hacer esto.

20 El documento WO 96/26995 da a conocer el uso de un fenol sustituido con hidrocarbilo para reducir la "pintura negra" en un motor diésel. El documento WO 96/26996 da a conocer el uso de un desemulsionante para emulsiones de agua en aceite, por ejemplo, un polioxialquilenpoliol, para reducir la "pintura negra" en motores diésel. El documento US-B2-7.053.027 describe el uso de uno o más detergentes de carboxilato metálico sobrealcalinizados en combinación con un aditivo antidesgaste en un TPEO exento de dispersante.

25 El problema de la precipitación de asfalto es más agudo a los niveles más altos de saturados de la base lubricante. El documento WO 2008/128656 describe una solución mediante el uso de un detergente de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinado que tiene un índice de basicidad de menos de 2 y un grado de carbonatación del 80% o más en un lubricante de motor marino de pistón tubular para reducir la precipitación de asfalto en el lubricante. Se ejemplifican lubricantes que comprenden una base lubricante del grupo II, que tiene un nivel de saturados de la base lubricante mayor que una base lubricante del grupo I.

30 La solución anteriormente descrita está limitada sin embargo a una clase específica de detergentes. Se ha encontrado ahora, en la presente invención, que el problema del documento WO 2008/128656 se resuelve para un intervalo diferente de detergentes de carboxilato metálico sobrealcalinado empleando, en combinación con los mismos, un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo, anhídrido, éster o amida del mismo en los materiales básicos del grupo II.

**Sumario de la invención**

35 Es un primer aspecto de la invención una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para mejorar el manejo del asfalto en el uso del mismo en la operación del motor cuando se alimenta con un fueloil pesado, comprendiendo o estando formada dicha composición mezclando un aceite de viscosidad lubricante, en cantidad mayoritaria, que contiene un 50% en masa o más de una base lubricante del grupo II y, en cantidades minoritarias respectivas:

(A) un detergente de hidroxibenzoato de metal sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinado que tiene:

(A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o

(A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de menos de 80%; o

(A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%;

45 en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato de metal sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinado expresado como porcentaje molar respecto a la base en exceso total en el detergente; y

50 (B) un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo o un anhídrido del mismo, en el que el o al menos un grupo hidrocarbilo contiene al menos 8 átomos de carbono; constituyendo el ácido o anhídrido al menos 1 y hasta 10% en masa de la composición de aceite lubricante;

en el que el índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 2 a 20% en masa.

5 Es un segundo aspecto de la invención el uso de un detergente (A) en combinación con un ácido carboxílico o anhídrido (B), en las cantidades indicadas en el primer aspecto de la invención, en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión, comprendiendo dicha composición un aceite de viscosidad lubricante en cantidad mayoritaria y que contiene un 50% en masa o más de una base lubricante básico del grupo II, para mejorar el manejo del asfalteno durante la operación del motor alimentado con un fueloil pesado, y su lubricación por la composición, en comparación con una operación análoga en que se usa la misma cantidad de detergente (A) en ausencia de (B).

10 Es un tercer aspecto de la invención un método de operación de un motor marino de velocidad media de pistón tubular de ignición por compresión que comprende

- (i) alimentar el motor con un fueloil pesado; y
- (ii) lubricar el cárter del motor con una composición como se define en el primer aspecto de la invención.

15 Es un cuarto aspecto de la invención un método de dispersión de asfaltenos en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular durante su lubricación de superficies de la cámara de combustión de un motor marino de velocidad media de ignición por compresión y en la operación del motor, comprendiendo dicho método:

- (i) proporcionar una composición como se define en el primer aspecto de la invención;
- (ii) proporcionar la composición a la cámara de combustión;
- (iii) proporcionar fueloil pesado a la cámara de combustión; y
- 20 (iv) quemar el fueloil pesado en la cámara de combustión.

En esta memoria descriptiva, las siguientes palabras y expresiones, si y cuando se usan, tienen los significados atribuidos a continuación:

"ingredientes activos" o "(i.a.)" hace referencia a material aditivo que no es diluyente ni disolvente;

25 "comprende" o cualquier palabra asociada especifica la presencia de los rasgos, etapas, entidades o componentes indicados, pero no impide la presencia o adición de uno o más de otros rasgos, etapas, entidades, componentes o grupos de los mismos; las expresiones "consiste en" o "consiste esencialmente en" o asociadas pueden englobarse en "comprende" o asociadas, permitiendo "consiste esencialmente en" la inclusión de sustancias que no afectan materialmente las características de la composición a la que se aplica;

"cantidad mayoritaria" significa más de un 50% en masa de una composición;

30 "cantidad minoritaria" significa menos de un 50% en masa de una composición;

"NBT" significa el número básico total medido según la norma ASTM D2896.

Además, en esta memoria descriptiva:

"contenido de calcio" es como se mide según la norma ASTM 4951;

"contenido de fósforo" es como se mide según la norma ASTM D5185;

35 "contenido de ceniza sulfatada" es como se mide según la norma ASTM D874;

"contenido de azufre" es como se mide según la norma ASTM D2622;

"VC 100" significa viscosidad cinemática a 100°C como se mide según la norma ASTM D445.

40 También se entenderá que los diversos componentes usados, tanto esenciales como óptimos y habituales, pueden reaccionar en las condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención proporciona también el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquiera de dichas reacciones.

Adicionalmente, se entiende que cualquier límite superior e inferior de cantidad, intervalo y relación expuesto en la presente memoria puede combinarse independientemente.

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

Se discutirán ahora con más detalle a continuación los rasgos de la invención.

45

**Aceite de viscosidad lubricante**

Los aceites lubricantes pueden tener una viscosidad en el intervalo de aceites minerales destilados ligeros a aceites lubricantes pesados. Generalmente, la viscosidad del aceite está en el intervalo de 2 a 40 mm<sup>2</sup>/s, medida a 100°C.

5 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorrefinados, tratados con disolvente o tratados con ácido de tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto sirven también como aceites básicos útiles.

10 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halogenosustituidos tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos; polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados) y difeniléteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

15 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos en que los grupos hidroxilo terminales se han modificado mediante esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ejemplifican por polímeros de polioxialquileo preparados mediante la polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y alquil- y ariléteres de polímeros de polioxialquileo (por ejemplo, metilpoliisopropilenglicoléter que tiene un peso molecular de 1000 o polietilenglicoldifeniléter que tiene un peso molecular de 1000 a 1500) y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, 20 ésteres de ácido graso C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mixtos y diésteres de oxoácido C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácido linoleico dimérico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicolmonoéter, propilenglicol). Los ejemplos 25 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 ácido linoleico dimérico y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

30 Los ésteres útiles como aceites sintéticos incluyen también aquellos preparados a partir de ácidos monocarboxílicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> y polioles y poliésteres tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

35 Los aceites basados en silicona tales como polialquil-, poliaryl-, polialcoxi o poliariloxisilicona y aceites de silicatos comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(*p-terc*-butilfenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres de ácidos que contienen fósforo líquidos (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éter dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

40 Los aceites no refinados, refinados y rerefinados pueden usarse en lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son aquellos obtenidos directamente a partir de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de sublimación, aceite de petróleo obtenido directamente de destilación o aceite de éster obtenido directamente de esterificación y usado sin tratamiento adicional sería un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no refinados excepto porque el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o 45 más propiedades. Muchas de dichas técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolvente, extracción ácida o básica, filtración y percolación son conocidas por los expertos en la materia. Los aceites rerefinados se obtienen mediante procesos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero empiezan con aceite que ya se ha usado en funcionamiento. Dichos aceites rerefinados son también conocidos como aceites regenerados o reprocesados y a menudo están sujetos a procesamiento adicional usando técnicas 50 para retirar los aditivos agotados y productos de degradación del aceite.

Las definiciones para las bases lubricantes y aceites básicos de esta invención son las mismas que las encontradas en la publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, 14<sup>a</sup> edición, diciembre de 1996, Anexo 1, diciembre de 1998. Dicha publicación clasifica las bases lubricantes básicas como sigue:

55 a) Las bases lubricantes del grupo I contienen menos de un 90% de saturados y/o más de un 0,03% de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor de 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-I.

- b) Las bases lubricantes del grupo II contienen un 90% o más de saturados y un 0,03% o menos de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor de 120 usando los métodos especificados en la Tabla E-I.
- c) Las bases lubricantes del grupo III contienen un 90% o más de saturados y un 0,03% o menos de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-I.
- d) Las bases lubricantes del grupo IV son polialfaolefinas (PAO).
- e) Las bases lubricantes del grupo V incluyen todos los demás bases lubricantes no incluidas en los grupos I, II, III o IV.

10 Los métodos analíticos para bases lubricantes 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

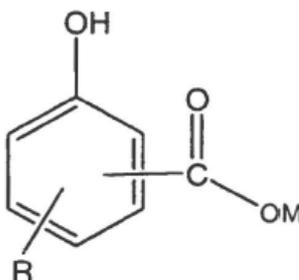
15 Como se afirma, el aceite de viscosidad lubricante de esta invención contiene un 50% en masa o más de una base lubricante del grupo II. Preferiblemente, contiene un 60, tal como un 70, 80, 90% en masa o más de una base lubricante del grupo II. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo base lubricante del grupo II.

**DETERGENTE METÁLICO SOBREALCALINIZADO (A)**

20 Un detergente metálico es un aditivo basado en los denominados “jabones” metálicos, es decir, sales metálicas de compuestos ácidos orgánicos, a los que a veces se hace referencia como tensioactivos. Comprenden generalmente una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Los detergentes metálicos sobrealcalinizados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como capa externa de una micela de base metálica (por ejemplo, carbonato), pueden proporcionarse incluyendo grandes cantidades de base metálica y haciendo reaccionar un exceso de la base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

En la presente invención, los detergentes metálicos sobrealcalinizados (A) son detergentes de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizados, preferiblemente de salicilato sustituido con hidrocarbilo.

25 “Hidrocarbilo” significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula a través de un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, concretamente átomos distintos de carbono e hidrógeno, a condición de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, pueden mencionarse alquilo y alqueno. El hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizado tiene típicamente la estructura mostrada:



30 en la que R es un grupo hidrocarbilo alifático lineal o ramificado, y más preferiblemente un grupo alquilo, incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada. Puede haber más de un grupo R conectado con el anillo de benceno. M es un metal alcalino (por ejemplo, litio, sodio o potasio) o metal alcalinotérreo (por ejemplo, calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefieren calcio o magnesio, se prefiere especialmente calcio. El grupo COOM puede estar en

posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo, se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo.

5 Los ácidos hidroxibenzoicos se preparan típicamente mediante carboxilación, mediante el proceso de Kolbe-Schmitt, de fenóxidos y, en ese caso, se obtendrán generalmente (normalmente en un diluyente) mezclados con fenol no carboxilado. Los ácidos hidroxibenzoicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden modificarse químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para sulfurar un ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo son bien conocidos en la materia y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

10 En ácidos hidroxibenzoicos sustituidos con hidrocarbilo, el grupo hidrocarbilo es preferiblemente alquilo (incluyendo grupos alquilo de cadena lineal o ramificada) y los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24 átomos de carbono.

El término "sobrealcalinizado" se usa generalmente para describir detergentes metálicos en los que la relación del número de equivalentes del resto metálico al número de equivalentes del resto ácido es mayor de uno. El término "subalcalinizado" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes de resto metálico a resto ácido es mayor de 1, y hasta aproximadamente 2.

15 Se entiende por "sal de calcio sobrealcalinizada de tensioactivos" un detergente sobrealcalinizado en el que los cationes metálicos de sal metálica insoluble en aceite son esencialmente cationes de calcio. Pueden estar presentes pequeñas cantidades de otros cationes en la sal metálica insoluble en aceite, pero típicamente al menos un 80, más típicamente al menos un 90, por ejemplo al menos un 95% en moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes distintos del calcio pueden derivar, por ejemplo, del uso en la fabricación del  
20 detergente sobrealcalinizado de una sal tensioactiva en la que el catión sea un metal distinto de calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

Los detergentes metálicos sobrealcalinizados carbonatados comprenden nanopartículas amorfas. Adicionalmente, hay divulgaciones de materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en formas de calcita y vaterita cristalinas.

25 La basicidad de los detergentes puede expresarse como el número básico total (NBT). El número básico total es la cantidad de ácido necesaria para neutralizar toda la basicidad del material sobrealcalinizado. El NBT puede medirse usando la norma ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un bajo NBT (concretamente, un NBT de menos de 50) o un NBT medio (concretamente, un NBT de 50 a 150) o un NBT alto (concretamente, un NBT de más de 150, tal como de 150-500). En esta invención, pueden usarse el índice de basicidad y el grado de carbonatación. El índice de basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el  
30 detergente sobrealcalinizado. El grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente sobrealcalinizado expresado como porcentaje molar respecto a la base en exceso total en el detergente.

Los hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo sobrealcalinizados pueden prepararse mediante cualquiera de las técnicas empleadas en la materia. Es un método general como sigue:

- 35
1. Neutralización del ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica, produciendo un complejo de hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo ligeramente sobrealcalinizado, en una mezcla de disolventes que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
  2. carbonatación para producir un carbonato metálico dispersado coloidalmente seguido de un periodo después de la reacción;
  - 40 3. retirada de los sólidos residuales que no están dispersados coloidalmente y
  4. destilación para retirar disolventes del proceso.

Los hidroxibenzoatos metálicos sustituidos con hidrocarbilo sobrealcalinizados pueden prepararse mediante un proceso de sobrealcalinización por lotes o continuo.

45 La base metálica (por ejemplo, hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido de calcio), puede cargarse en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, así como las cargas de dióxido de carbono siguientes. Cuando se añade una carga de hidróxido de calcio adicional, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa anterior no tiene que ser completo. A medida que progresa la carbonatación, se convierte el hidróxido disuelto en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

50 La carbonatación puede efectuarse en una o más etapas en un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores alcohólicos. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Las fases en que se elevan las temperaturas, y opcionalmente entonces se reducen, pueden preceder a etapas de carbonatación adicionales.

El disolvente hidrocarbonado volátil de la mezcla de reacción es preferiblemente un hidrocarburo aromático normalmente líquido que tiene un punto de ebullición no mayor de aproximadamente 150°C. Se ha encontrado que los hidrocarburos aromáticos ofrecen ciertos beneficios, por ejemplo, velocidades de filtración mejoradas, y son ejemplos de disolventes adecuados tolueno, xileno y etilbenceno.

- 5 El alcohol es preferiblemente metanol, aunque pueden usarse otros alcoholes tales como etanol. La elección correcta de la relación de alcohol a disolventes hidrocarbonados y del contenido de agua de la mezcla de reacción inicial es importante para obtener el producto deseado.

10 Puede añadirse aceite a la mezcla de reacción; en ese caso, los aceites adecuados incluyen aceites hidrocarbonados, particularmente aquellos de origen mineral. Los aceites que tienen viscosidades de 15 a 30 mm<sup>2</sup>/s a 38°C son muy adecuados.

15 Después del tratamiento final con dióxido de carbono, se calienta típicamente la mezcla de reacción a una temperatura elevada, por ejemplo mayor de 130°C, para retirar los materiales volátiles (agua y cualquier alcohol y disolvente hidrocarbonado restantes). Cuando la síntesis es completa, el producto bruto es turbio como resultado de la presencia de sedimentos suspendidos. Se clarifica, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación. Estas medidas pueden usarse antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada de disolvente.

Los productos se usan generalmente como disolución de aceite. Si la mezcla de reacción contiene insuficiente aceite para retener una disolución de aceite después de la retirada de los productos volátiles, debería añadirse aceite adicional. Esto puede ocurrir antes, en un punto intermedio, o después de la retirada de disolvente.

En esta invención, (A) puede tener:

- 20 (A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o  
(A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de menos de 80%; o  
(A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%.

#### ÁCIDO CARBOXÍLICO O ANHÍDRIDO DEL MISMO (B)

25 Como se afirma, el ácido o anhídrido del mismo constituye al menos un 1% en masa, y hasta un 10% en masa, de la composición de aceite lubricante. Preferiblemente, constituye de 1,5 hasta 10, tal como de 2 a 10, por ejemplo de 3 a 6% en masa. (B) puede ser una mezcla.

El ácido puede ser un ácido mono- o policarboxílico, preferiblemente dicarboxílico. El grupo hidrocarbilo tiene preferiblemente de 8 a 400, tal como de 8 a 100 átomos de carbono.

Como (B), se prefiere un anhídrido de ácido dicarboxílico.

30 Preferiblemente, el grupo hidrocarbilo es un grupo polialqueno. Dicho resto polialqueno puede tener un peso molecular medio numérico de 200 a 3000, preferiblemente de 350 a 950.

35 Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación del ácido/derivado de la presente invención incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de menor peso molecular. Una familia de dichos polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>28</sub> que tiene la fórmula H<sub>2</sub>C=CHR<sup>1</sup>, en la que R<sup>1</sup> es un radical de cadena alquilo lineal o ramificada que comprende de 1 a 26 átomos de carbono y en la que el polímero contiene una insaturación de carbono-carbono, preferiblemente un alto grado de insaturación de etenilideno terminal. Preferiblemente, dichos polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una  $\alpha$ -olefina de la fórmula anterior, en la que R<sup>1</sup> es alquilo de 1 a 18 átomos de carbono, y más preferiblemente es alquilo de 1 a 8 átomos de carbono, y más preferiblemente aún de 1 a 2 átomos de carbono. Por lo tanto, los monómeros y comonómeros de  $\alpha$ -olefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, 4-metil-1-penteno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno y mezclas de los mismos (por ejemplo, mezclas de propileno y 1-buteno y similares). Son ejemplos de dichos polímeros los homopolímeros de propileno, homopolímeros de 1-buteno, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-1-buteno, copolímeros de propileno-buteno y similares, en los que el polímero contiene al menos cierta insaturación terminal y/o interna. Son polímeros preferidos los copolímeros insaturados de etileno y propileno y de etileno y 1-buteno. Los interpolímeros de esta invención pueden contener una cantidad minoritaria, por ejemplo de 0,5 a 5% en moles, de un comonómero de diolefina C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> no conjugado. Sin embargo, se prefiere que los polímeros de esta invención comprendan solo homopolímeros de  $\alpha$ -olefina, interpolímeros de comonómeros de  $\alpha$ -olefina e interpolímeros de comonómeros de etileno y  $\alpha$ -olefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados en esta invención está preferiblemente en el intervalo de 0 a 80%, y más preferiblemente de 0 a 60%. Cuando se emplean propileno y/o 1-buteno como comonómeros con etileno, el contenido de etileno de dichos copolímeros está lo más preferiblemente entre 15 y 50%, aunque pueden estar presentes contenidos mayores o menores de etileno.

Estos polímeros pueden prepararse polimerizando el monómero de  $\alpha$ -olefina o mezclas de monómeros de  $\alpha$ -olefina o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de  $\alpha$ -olefina C<sub>3</sub>-C<sub>28</sub>, en presencia de un sistema catalizador que comprende al menos un metaloceno (por ejemplo, un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Usando este proceso, puede proporcionarse un polímero en el que un 95% o más de las cadenas poliméricas poseen una insaturación terminal de tipo etenilideno. El porcentaje de cadenas poliméricas que exhiben insaturación terminal de etenilideno puede determinarse mediante análisis espectroscópico de FTIR, valoración o RMN-<sup>13</sup>C. Los interpolímeros de este último tipo pueden caracterizarse por la fórmula POLI-C(R<sup>1</sup>)=CH<sub>2</sub>, en la que R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>26</sub>, preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, y lo más preferiblemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> (por ejemplo, metilo o etilo), y en la que POLI representa la cadena polimérica. La longitud de cadena del grupo alquilo R<sup>1</sup> variará dependiendo del comonómero o comonómeros seleccionados para uso en la polimerización. Una cantidad minoritaria de las cadenas poliméricas pueden contener una insaturación terminal de etenilo, concretamente vinilo, concretamente POLI-CH=CH<sub>2</sub>, y una parte de los polímeros pueden contener monoinsaturación interna, por ejemplo, POLI-CH=CH(R<sup>1</sup>), en la que R<sup>1</sup> es como se define anteriormente. Estos interpolímeros insaturados terminales pueden prepararse mediante la química del metaloceno conocida y pueden prepararse también como se describe en las patentes de EE.UU. n° 5.498.809, 5.663.130, 5.705.577, 5.814.715, 6.022.929 y 6.030.930.

Otra clase útil de polímeros son los polímeros preparados mediante polimerización catiónica de isobuteno, estireno y similares. Los polímeros comunes de esta clase incluyen poliisobutenos obtenidos mediante polimerización de una corriente de refinería C<sub>4</sub> que tiene un contenido de buteno de aproximadamente 35 a aproximadamente 75% en masa, y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30 a aproximadamente 60% en masa, en presencia de un catalizador ácido de Lewis tal como tricloruro de aluminio o trifluoruro de boro. Es una fuente preferida de monómero para la preparación de poli-n-butenos las corrientes de alimentación de petróleo tales como el refinado II. Estas cargas de alimentación se dan a conocer en la materia tal como en la patente de EE.UU. n° 4.952.739. El poliisobutileno es el esqueleto más preferido de la presente invención porque está fácilmente disponible mediante polimerización catiónica a partir de corrientes de buteno (por ejemplo, usando catalizadores de AlCl<sub>3</sub> o BF<sub>3</sub>). Dichos poliisobutilenos contienen generalmente instauraciones residuales en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena polimérica, colocado a lo largo de la cadena. Una realización preferida utiliza poliisobutileno preparado a partir de una corriente de isobutileno puro o una corriente de Refinado I para preparar polímeros de isobutileno reactivos con olefinas de vinilideno terminal. Preferiblemente, estos polímeros, a los que se hace referencia como poliisobutileno altamente reactivo (PIB-AR), tienen un contenido de vinilideno terminal de al menos un 65%, por ejemplo un 70%, más preferiblemente al menos un 80%, lo más preferiblemente al menos un 85%. Se describe la preparación de dichos polímeros, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 4.152.499. El PIB-AR está comercialmente disponible con los nombres comerciales Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que pueden emplearse están generalmente basados en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3000. Los métodos para preparar poliisobutileno son conocidos. El poliisobutileno puede funcionalizarse mediante halogenación (por ejemplo, cloración), la reacción térmica "eno" o mediante injerto de radical libre usando un catalizador (por ejemplo, peróxido) como se describe a continuación

Para producir (B), el esqueleto hidrocarbonado o polimérico puede estar selectivamente funcionalizado con restos productores de ácido carboxílico (restos ácidos o anhídridos) en sitios de insaturación carbono-carbono en el polímero o cadenas hidrocarbonadas, o aleatoriamente a lo largo de las cadenas usando cualquiera de los tres procesos mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

Los procesos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con ácidos carboxílicos insaturados y anhídridos y la preparación de derivados de partir de dichos compuestos se dan a conocer en las patentes de EE.UU. n° 3.087.936, 3.172.892, 3.215.707, 3.231.587, 3.272.746, 3.275.554, 3.381.022, 3.442.808, 3.565.804, 3.912.764, 4.110.349, 4.234.435, 5.777.025, 5.891.953, así como los documentos EP 0.382.450 B1, CA-1.335.895 y GB-A-1.440.219. El polímero o hidrocarburo puede funcionalizarse con restos productores de ácido carboxílico (ácido o anhídrido) haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo en condiciones que den como resultado la adición de restos o agentes funcionales, concretamente, restos ácidos o anhídridos, etc., al polímero o cadenas hidrocarbonadas principalmente en sitios de insaturación de carbono-carbono (a los que también se hace referencia como insaturación etilénica u olefínica) usando el proceso de funcionalización auxiliada por halógeno (por ejemplo, cloración) o la reacción térmica "eno".

Puede conseguirse una funcionalización selectiva mediante halogenación, por ejemplo cloración o bromación, del polímero de  $\alpha$ -olefina insaturado con aproximadamente 1 a 8% en masa, preferiblemente 3 a 7% en masa, de cloro o bromo, basado en el peso de polímero o hidrocarburo, pasando el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250°C, preferiblemente de 110 a 160°C, por ejemplo, de 120 a 140°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, preferiblemente 1 a 7 horas. El polímero o hidrocarburo halogenado (de aquí en adelante esqueleto) se hace reaccionar entonces con suficiente reactivo monoinsaturado capaz de añadir el número necesario de restos funcionales al esqueleto, por ejemplo, reactivo carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250°C, habitualmente aproximadamente a 180 a 235°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, por ejemplo 3 a 8 horas, de tal modo que el producto obtenido contenga el número deseado de moles de reactivo carboxílico monoinsaturado por mol de esqueleto halogenado. Como alternativa, el esqueleto y el reactivo carboxílico monoinsaturado se mezclan y calientan añadiendo cloro al material caliente.

Aunque la cloración ayuda normalmente a aumentar la reactividad de los polímeros olefínicos de partida con reactivo funcionalizador monoinsaturado, no es necesario con algunos de los polímeros o hidrocarburos contemplados para uso en la presente invención, particularmente aquellos polímeros o hidrocarburos preferidos que poseen un alto contenido de enlace terminal y reactividad. Por lo tanto, preferiblemente el esqueleto y el reactivo funcionalizador monoinsaturado, por ejemplo, reactivo carboxílico, se ponen en contacto a temperatura elevada para causar que tenga lugar una reacción térmica "eno" inicial. Las reacciones eno son conocidas.

El esqueleto hidrocarbonado o polimérico puede funcionalizarse mediante la conexión aleatoria de restos funcionales a lo largo de las cadenas poliméricas mediante una variedad de métodos. Por ejemplo, el polímero, en disolución o en forma sólida, puede injertarse con el reactivo carboxílico monoinsaturado, como se describe anteriormente, en presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se efectúa en disolución, el injerto tiene lugar a temperatura elevada en el intervalo de aproximadamente 100 a 260°C, preferiblemente de 120 a 240°C. Preferiblemente, el injerto iniciado por radicales libres se conseguiría en una disolución de aceite lubricante mineral que contuviera, por ejemplo, de 1 a 50% en masa, preferiblemente de 5 a 30% en masa, de polímero, basado en la disolución de aceite total inicial.

Los iniciadores de radicales libres que pueden usarse son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, preferiblemente aquellos que tienen un punto de ebullición mayor de aproximadamente 100°C y que se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperatura de injerto, proporcionando radicales libres. Son representativos de estos iniciadores de radicales libres azobutironitrilo, 2,5-dimetil-3-hex-2-eno, peróxido de 5-bis-*terc*-butilo y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, se usa típicamente en una cantidad de entre 0,005% y 1% en peso basado en el peso de la disolución de la mezcla de reacción. Típicamente, el material reactivo carboxílico monoinsaturado anteriormente citado y el iniciador de radicales libres se usan en un intervalo de relación en peso de aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferiblemente de 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo capa de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos de ácido carboxílico (o derivados) conectados aleatoriamente a lo largo de las cadenas poliméricas, entendiéndose, por supuesto, que algunas de las cadenas poliméricas permanecen sin injertar. El injerto con radicales libres descrito anteriormente puede usarse para los demás polímeros e hidrocarburos de la presente invención.

Los reactivos monoinsaturados preferidos que se usan para funcionalizar el esqueleto comprenden material ácido mono- y dicarboxílico, concretamente, material ácido o derivado de ácido incluyendo (i) ácido dicarboxílico C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> monoinsaturado en el que (a) los grupos carboxilo son vecinos (concretamente, localizados en átomos de carbono adyacentes) y (b) al menos uno, preferiblemente ambos, de dichos átomos de carbono adyacentes son parte de dicha monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos y (iii) ácido monocarboxílico C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> monoinsaturado en el que el doble enlace carbono-carbono está conjugado con el grupo carboxilo, concretamente de estructura -C=C-CO-. Pueden usarse también mezclas de los materiales carboxílicos monoinsaturados (i)-(iv). Tras la reacción con el esqueleto, la monoinsaturación del reactivo carboxílico monoinsaturado se vuelve saturada. Por tanto, por ejemplo, el anhídrido maleico se vuelve anhídrido succínico sustituido en el esqueleto y el ácido acrílico se vuelve ácido propiónico sustituido en el esqueleto. Son ejemplos de dichos reactivos carboxílicos monoinsaturados ácido fumárico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido cloromaleico, anhídrido cloromaleico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico y ácido cinámico.

Para proporcionar la funcionalidad necesaria, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, se usará típicamente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente la cantidad equimolar a aproximadamente un exceso de 100% en masa, preferiblemente un exceso de 5 a 50% en masa, basado en los moles de polímero o hidrocarburo. El reactivo carboxílico monoinsaturado en exceso no reaccionado puede retirarse del producto dispersante final, por ejemplo, mediante destilación, habitualmente a vacío, si es necesario.

El índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 2, preferiblemente de 2,5 a 20, más preferiblemente de 5 a 18% en masa.

## COADITIVOS

La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y además de los aditivos (A) y (B). Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilditiofosfatos de cinc, antioxidantes y antiemulsionantes.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden aditivos, mediante los que los aditivos (A) y (B) pueden añadirse simultáneamente al aceite básico formando la composición de aceite lubricante. La disolución del paquete o paquetes de aditivos en el aceite lubricante puede facilitarse por disolventes y por mezclado acompañado de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El paquete o paquetes de aditivos se formularán típicamente para contener el aditivo o aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada y/o para llevar a cabo la función pretendida en la formulación final cuando el paquete o paquetes de aditivos se combinan con una cantidad predeterminada de lubricante básico. Por tanto, los aditivos (A) y (B) según la presente invención pueden mezclarse con pequeñas cantidades de aceite básico u otros

disolventes compatibles junto con otros aditivos deseables, formando paquetes de aditivos que contienen ingredientes activos en una cantidad, basada en el paquete de aditivos, por ejemplo de 2,5 a 90, preferiblemente de 5 a 75, lo más preferiblemente de 8 a 60% en masa de aditivos en las proporciones apropiadas, siendo el resto aceite básico.

- 5 Las formulaciones finales como aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente 30, preferiblemente de 10 a 28, más preferiblemente de 12 a 24% en masa de paquete o paquetes de aditivos, siendo el resto aceite básico. Preferiblemente, el aceite de motor de pistón tubular tiene un NBT composicional (usando la normal ASTM D2896) de 20 a 60, tal como de 25 a 55.

### **EJEMPLOS**

- 10 La presente invención se ilustra, pero no se limita en modo alguno, por los siguientes ejemplos.

### **COMPONENTES**

Se usaron los siguientes componentes:

Componente (A):

- 15 (A1) detergente de salicilato de calcio que tiene un NBT de 350 (índice de basicidad de 2 o más; grado de carbonatación de 80% o más)
- (A2) detergente de salicilato de calcio que tiene un NBT de 225 (índice de basicidad de dos o más, grado de carbonatación de menos de 80%)
- (A3) detergente de salicilato de calcio que tiene un NBT de 65 (índice de basicidad de menos de dos, grado de carbonatación de menos de 80%)

20 Componente (B):

- (B1) ácido oleico
- (B2) ácido poliisobutenosuccínico derivado de un poliisobuteno que tiene un peso medio numérico de 450
- 25 (B3) anhídrido poliisobutenosuccínico ("PIBSA") derivado de un poliisobuteno de peso molecular medio numérico 950 (72% de ia)
- (B4) anhídrido poliisobutenosuccínico ("PIBSA") derivado de un poliisobuteno de peso molecular medio numérico 450 (75% de ia)
- (B5) anhídrido isooctadecilsuccínico
- (B6) succinato de bis-(2-hidroxiopropil)-2-dodecilo
- 30 (B7) oleamida
- (B8) diisooctadecilamida de tetraetilenpentamina

Aceite básico I: un aceite básico del grupo I de API conocido como XOMAPE600

Aceite básico II: un aceite básico del grupo II de API conocido como CHEV600R

HFO: un fueloil pesado, ISO-F-RMK 380

- 35 Fenato: un detergente de fenato de calcio que tiene un NBT de 255

Sulfonato: un detergente de sulfonato de calcio que tiene un NBT de 425.

### **LUBRICANTES**

- 40 Se combinaron selecciones de los componentes anteriores dando una serie de lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes son ejemplos de la invención, otros son ejemplos de referencia con fines de comparación. Las composiciones de los lubricantes ensayados cuando cada uno contiene HFO se muestran en las tablas siguientes bajo el encabezamiento "Resultados".

**ENSAYOS****Ensayo de deposición de coque sobre panel**

5 Se usó el ensayo de deposición de coque sobre panel para evaluar el rendimiento de los lubricantes de ensayo. El método de ensayo implicaba salpicar el aceite bajo ensayo sobre una placa metálica calentada haciendo girar un dispositivo de tipo rastrillo en un colector que contiene el aceite. Al final del periodo de ensayo, pueden valorarse los depósitos formados por el peso y la inspección visual de la apariencia de la placa.

10 Se efectuó el ensayo usando un aparato de ensayo de deposición de coque sobre panel, modelo PK-S, suministrado por Yoshida Kagaku Kikai Co., de Osaka, Japón. Los paneles de ensayo se limpiaron concienzudamente y se pesaron entonces antes de insertarlos en el aparato. Se mezcló el aceite de ensayo con HFO al 2,5% y se añadieron 225 g de la mezcla resultante al colector del aparato. Cuando la temperatura del aceite era de 100°C y la de la placa de ensayo de 320°C, se hizo girar automáticamente un dispositivo de rastrillo metálico causando que el aceite salpicara sobre la placa de ensayo.

La secuencia de ensayo duró 120 ciclos, consistiendo cada ciclo en 15 s en que se salpicaba aceite sobre la placa y 45 s sin salpicar.

15 Al final del ensayo, se lavó la placa con n-heptano, se secó, se volvió a pesar y se examinó visualmente. Se reseñó el peso del depósito.

**Dispersión de luz**

20 Se evaluó también en los lubricantes de ensayo la dispersancia de asfalto usando dispersión de luz según el método de reflectancia con rayo enfocado ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfalto y por tanto la formación de "lodo negro".

25 El método de ensayo de FBRM se dio a conocer en el "7th International Symposium on Marine Engineering", Tokio, 24-28 de octubre de 2005, y se publicó en "The Benefits of Salicylate Detergents in TPEO Applications with a Variety of Base Stocks", en las actas de la conferencia. Se dieron a conocer detalles adicionales en el CIMAC Congress, Viena, 21-24 de mayo de 2007 y se publicaron en "Meeting the Challenge of New Base Fluids for the Lubrication of Medium Speed Marine Engines - An Additive Approach" en las actas del congreso. En el último artículo, se da a conocer que usando el método de FBRM es posible obtener resultados cuantitativos de dispersancia de asfalto que predicen el rendimiento de sistemas lubricantes basados en bases lubricantes que contienen más o menos de 90% de saturados, y más o menos de 0,03% de azufre. Las predicciones del rendimiento relativo obtenidas por FBRM se confirmaron por ensayos de motores en motores diésel marinos.

30 La sonda de FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja la luz láser hasta alcanzar la punta de la sonda. En la punta, un dispositivo óptico enfoca la luz láser en un pequeño punto. Se gira el dispositivo óptico de modo que el rayo enfocado barra un recorrido circular entre la ventana de la sonda y la muestra. A medida que las partículas fluyen por delante de la ventana, interceptan el recorrido de barrido, dando la luz retrodispersada de las partículas individuales.

35 El rayo láser de barrido viaja mucho más rápido que las partículas, esto significa que las partículas están eficazmente estacionarias. A medida que rayo enfocado alcanza un borde de la partícula, hay un aumento de la cantidad de luz retrodispersada, la cantidad se reducirá cuando el rayo enfocado alcance el otro borde de la partícula.

40 El instrumento mide el tiempo de retrodispersión aumentada. El periodo de tiempo de retrodispersión de una partícula se multiplica por la velocidad de barrido y el resultado es una distancia o longitud de cuerda. Una longitud de cuerda es una línea recta entre dos puntos cualesquiera en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitud de cuerda, una gráfica de los números de longitudes de cuerda (partículas) medidos en función de las dimensiones de longitud de cuerda en micrómetros. Como las medidas se efectúan instantáneamente, puede calcularse y seguirse la estadística de la distribución. El FBRM mide típicamente decenas de miles de cuerdas por segundo, dando como resultado una distribución del número de longitud de cuerda robusta. El método da una medida absoluta de la distribución del tamaño de partícula de las partículas de asfalto.

50 La sonda de reflectancia de rayo enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, se suministró por Mettler Toledo, Leicester, RU. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución de tamaño de partícula de 1 µm a 1 mm. Los datos de FBRM pueden presentarse de varios modos. Los estudios han sugerido que las cuentas por segundo medias pueden usarse como determinación cuantitativa de la dispersancia de asfalto. Este valor es una función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomeración. En esta solicitud, se monitorizó la tasa de recuento media (en todo el intervalo de tamaños) usando un tiempo de medida de 1 s por muestra.

55 Se calentaron las formulaciones de lubricante de ensayo a 60°C y se agitaron a 400 rpm; cuando la temperatura alcanzó los 60°C, se insertó la sonda de FBRM en la muestra y se realizaron medidas durante 15 minutos. Se introdujo una alícuota de fueloil pesado (10% p/v) en la formulación lubricante con agitación usando un agitador de

cuatro palas (a 400 rpm). Se tomó un valor medio de cuentas por segundo cuando la tasa de recuento había alcanzado un valor de equilibrio (típicamente, durante una noche).

**RESULTADOS**

**Ensayo de deposición de coque en panel**

5 Los resultados de los ensayos de deposición de coque en panel se resumen en las tablas siguientes, en las que los números son % en masa de ingrediente activo a menos que se afirme otra cosa.

**TABLA 1**

Ej.	Salicilato de Ca (A1)	PIBSA (B3)	Aceite básico I	Aceite básico II	Depósitos (g)
1	8,57	7,00	-	84,43	0,0221
X	8,57	-		91,43	0,0759
Y	8,57	-	91,43		0,0450

10 Cada lubricante contenía jabón 44,6 mM y tenía un NBT de 30. También cada lubricante contenía HFO al 0,5% en masa.

Los resultados muestran que el ejemplo de la invención (Ej. 1) daba lugar a depósitos mucho menores, concretamente, mejoraba la dispersancia del asfalteno, que un ejemplo correspondiente que carece de PIBSA (Ej. X) y también que un ejemplo de un aceite básico del grupo I que carece de PIBSA (Ej. Y).

**TABLA 2**

Ej.	Fenato de Ca	Sulfonato de Ca	PIBSA (B3)	Aceite básico II	Depósitos (g)
P	4,40	4,40	7,00	84,20	0,1489
Q	4,40	4,40	-	91,20	0,1009

15 Cada lubricante contenía jabón 42 mM y tenía un NBT de 30. También cada lubricante contenía HFO al 0,5% en masa.

20 Los resultados muestran que la presencia de PIBSA (Ej. P) reduce el rendimiento de manejo del asfalteno cuando el detergente es una combinación de fenato/sulfonato. Esto contrasta con el descubrimiento de la TABLA 1 de que, cuando el detergente es un salicilato, mejora el rendimiento.

**Dispersión de luz**

Se resumen los resultados de los ensayos de FBRM en la TABLA 3 siguiente.

**TABLA 3**

Ej.	Salicilato de Ca (A1) (% en masa de ia)	Componente (B) (2,6% en masa de ia)	Recuento de partículas/s
Ref.	2,6	-	1.128
	-	B1	4.777
	2,6	B1	175
	-	B2	3.944
	2,6	B2	486
	-	B3	3.763
	2,6	B3	168

ES 2 428 237 T3

	-	B4	5.640
	2,6	B4	167
	-	B5	5.073
	2,6	B5	240
	-	B6	6.559
	2,6	B6	363
	-	B7	16.523
	2,6	B7	859
	-	B8	2.110
	2,6	B8	294

Los resultados muestran que, en todos los casos, (A) más (B) es mejor que (A) solo.

Se resumen en la TABLA 4 siguiente resultados adicionales de FBRM, llevados a cabo separadamente de los de la TABLA 3 en un instrumento recalibrado.

5

**TABLA 4**

<b>Ej.</b>	<b>Salicilato de Ca (A1) (% en masa de ia)</b>	<b>Componente (B) (% en masa de ia)</b>	<b>Recuento de partículas/s</b>
<b>Ref.</b>	-	2,6	13.710
	A1 (2,6)	-	15.888
	A1 (2,6)	2,6	4.355
<b>Ref</b>	-	2,1	15.191
	A2 (2,1)	-	8.782
	A2 (2,1)	2,1	6.149
	A2 (2,1)	2,6	3.438
<b>Ref</b>	-	1,8	15.564
	A3 (1,8)	-	10.748
	A3 (1,8)	1,8	5.803
	A3 (1,8)	2,6	3.629

Los resultados muestran que (A), representada por cada uno de A1, A2 y A3, en combinación con (B3) es mejor que (A) solo y mejor que (B3) solo.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular para mejorar el manejo del asfalto en el uso del mismo en la operación del motor cuando se alimenta con un fueloil pesado, comprendiendo dicha composición o estando compuesta por una mezcla de un aceite de viscosidad lubricante en cantidad mayoritaria que contiene un 50% en masa o más de una base lubricante del grupo II y, en cantidades menores respectivas:
- (A) un detergente de hidroxibenzoato de metal sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizado que tiene:
- (A1) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de 80% o más; o
- (A2) un índice de basicidad de dos o más y un grado de carbonatación de menos de 80%; o
- (A3) un índice de basicidad de menos de dos y un grado de carbonatación de menos de 80%;
- en el que el grado de carbonatación es el porcentaje de carbonato presente en el detergente de hidroxibenzoato de metal sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizado expresado como porcentaje molar respecto a la base en exceso total en el detergente; y
- (B) un ácido carboxílico sustituido con hidrocarbilo o un anhídrido del mismo, en el que el o al menos un grupo hidrocarbilo contiene al menos 8 átomos de carbono; constituyendo el ácido o anhídrido al menos 1 y hasta 10% en masa de la composición de aceite lubricante;
- en el que el índice de tratamiento de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante está en el intervalo de 2 a 20% en masa.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que el metal en (A) es calcio.
3. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo en (A) es un salicilato.
4. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el aceite de viscosidad lubricante contiene más de un 60% en masa de una base lubricante del grupo II.
5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el grupo hidrocarbilo en (B) tiene de 8 a 400, tal como de 12 a 100, especialmente de 16 a 64 átomos de carbono.
6. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que en el ácido o derivado (B), el sustituyente hidrocarbilo deriva de una poliolefina.
7. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que (B) es ácido succínico o anhídrido succínico.
8. La composición según la reivindicación 7, en la que (B) es ácido o anhídrido poliisobutenosuccínico.
9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene un NBT de 20 a 60, tal como de 25 a 55.
10. El uso del detergente (A) como se define en la reivindicación 1 en combinación con un ácido o anhídrido carboxílico (B) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, y en la cantidad indicada en la reivindicación 1, en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular para un motor marino de velocidad media de ignición por compresión, comprendiendo dicha composición un aceite de viscosidad lubricante en cantidad mayoritaria y que contiene un 50% en masa o más de una base lubricante del grupo II, para mejorar el manejo del asfalto durante la operación del motor alimentado por un fueloil pesado, y su lubricación por la composición, en comparación con una operación análoga cuando se usa la misma cantidad de detergente (A) en ausencia de (B).
11. Un método de operación de un motor marino de velocidad media de ignición por compresión de pistón tubular que comprende
- (i) alimentar el motor con un fueloil pesado; y
- (ii) lubricar el cárter del motor con una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Un método de dispersión de asfaltenos en una composición de aceite lubricante marino de pistón tubular durante su lubricación de superficies de la cámara de combustión de un motor marino de velocidad media de ignición por compresión y la operación del motor, comprendiendo dicho método

- (i) proporcionar una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9;
- 5 (ii) proporcionar la composición a la cámara de combustión;
- (iii) proporcionar fueloil pesado a la cámara de combustión; y
- (iv) quemar el fueloil pesado en la cámara de combustión.