

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 531**

51 Int. Cl.:

**C10M 169/04** (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: **16.10.2013** **E 13188944 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2735603**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

**21.11.2012 EP 12193607**

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

**17.10.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DODD, JAMES y**  
**BRADLEY-SHAW, JOSHUA**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 586 531 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. Los TPEO que usan bases lubricantes del Grupo 1 pueden tener la capacidad de solubilizar asfaltenos. Sin embargo, los TPEO que usan bases lubricantes ricas en saturados (p.ej. Grupo II o III) requieren un refuerzo para conseguir niveles de rendimiento similares a este respecto.

20 Los documentos WO 2010/115594 ("594") y WO 2010/115595 ("595") describen el uso, en composiciones de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular que contienen un 50% en masa o más de una base lubricante del Grupo II, de cantidades minoritarias respectivas de un detergente de salicilato de calcio y de un producto carboxílico y anhídrido sustituido con polialqueno. Los datos de "594" y "595" muestran que la combinación da lugar a una dispersancia de asfalto mejorada.

25 El documento US 2011/0319304 A1 ("304") describe el uso de una base lubricante de éster en TPEO de base lubricante rico en saturados para mejorar la dispersancia de asfalto.

Es un problema en la materia mejorar aún más el rendimiento de dispersancia de asfalto de TPEO que emplean bases lubricantes ricas en saturados.

**30 Sumario de la invención**

La invención satisface el problema anterior empleando un anhídrido y un éster en un TPEO: se observa un efecto sinérgico como se demuestra en los datos de la presente memoria.

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

(A) un 50% en masa o más de la composición de un aceite de viscosidad lubricante que es:

– una base lubricante de éster soluble en aceite (A1); o

40 – comprende más de un 0,1 a menos de un 90% en masa, preferiblemente más de un 1 a menos de un 80% en masa, de una base lubricante de éster soluble en aceite (A1) y, como 50% en masa o más del resto de aceite de viscosidad lubricante, una base lubricante que contiene un 90% o más de saturados y un 0,03% o menos de azufre o una mezcla de los mismos (A2);

(B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrealcalinizado soluble en aceite en cantidad minoritaria; y

45 (C) un anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno soluble en aceite en una cantidad minoritaria de más de un 0,1 a menos de un 10% en masa de la composición, preferiblemente de más de un 1 a menos de un 8% en masa, estando derivado el o al menos un grupo polialqueno de polialqueno que tiene un peso molecular medio numérico de 200 a 3.000.

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

50 (i) alimentar el motor con un fueloil pesado; y

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

Es un tercer 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:

- 5 (i) proporcionar una composición según 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
- (iv) quemar el fueloil pesado en la cámara de combustión.

10 Es un cuarto aspecto de esta invención el uso del detergente (B) en combinación con el componente (C) como se define en y 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 (A) en una cantidad mayoritaria como se define en el primer aspecto de la invención, para proporcionar un manejo de asfalto comparable o mejorado durante la operación del motor alimentado con un fueloil pesado, y su lubricación por la composición, en comparación con la de un aceite comparable cuando la base lubricante es una base lubricante del Grupo I.

15

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;

20 "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;

25 "cantidad mayoritaria" significa un 50% en masa o más, preferiblemente un 60% en masa o más, más preferiblemente un 70% en masa o más, aún más preferiblemente un 80% en masa o más, de una composición;

"cantidad minoritaria" significa menos de un 50% en masa, preferiblemente menos de un 40% en masa, más preferiblemente menos de un 30% en masa y aún más preferiblemente menos de un 20% en masa, de una composición;

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

30 Además, en esta memoria descriptiva, si y cuando se usan:

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

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

"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;

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

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.

40 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.

Aceite de viscosidad lubricante (A)

Bases lubricantes de éster (a1)

45 Estas son bases lubricantes de éster orgánico que incluyen, pero sin limitación, monoésteres, diésteres y poliésteres

y también ésteres de polímero. Se considera generalmente que son bases lubricantes del Grupo V y derivan típicamente de fuentes animales o vegetales. Los ésteres orgánicos de origen natural pueden encontrarse en grasas animales o en aceites vegetales. Los ésteres orgánicos pueden sintetizarse haciendo reaccionar ácidos orgánicos con alcoholes.

- 5 Los monoésteres pueden prepararse haciendo reaccionar alcoholes monohidroxílicos con ácidos grasos monobásicos, creando una molécula con un solo ligamiento éster y grupos alquilo lineales o ramificados.

Los diésteres pueden prepararse haciendo reaccionar alcoholes monohidroxílicos (p.ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, dietilenglicolmonoéter o propilenglicol) con ácidos dibásicos (p.ej. ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alqueniilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alqueniilmalónicos), creando una molécula que puede ser lineal, ramificada o aromática con dos grupos éster. 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 diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, diéster 2-etilhexílico de dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

Los poliolésteres pueden prepararse esterificando uno o más polioles tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol con uno o más ácidos orgánicos tales como ácidos monocarboxílicos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>. Véase, por ejemplo, el documento US-A-6.462.001. Los ejemplos de poliolésteres incluyen ésteres de trimetilolpropano (TMP).

Se prefieren también ésteres de ácido tricarboxílico. El éster de ácido tricarboxílico es preferiblemente un ácido bencenotricarboxílico. Es un éster de ácido bencenotricarboxílico preferido el ácido 1,2,4-bencenotricarboxílico que tiene longitudes de cadena alquilo que oscilan de 5 a 10, preferiblemente de 7 a 9. Es un ácido 1,2,4-tribencenotricarboxílico preferido el trimelitato de trioctilo.

25 Son ejemplos de bases lubricantes de éster para uso en la presente invención aquellas que tienen una viscosidad cinemática de 2 a 10 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 100°C o aquellas que tienen una viscosidad cinemática de más de 10 a 100 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 100°C. Es un ejemplo específico de polioléster Priolube (marca comercial registrada) 3970, que es un éster de alcohol neopentílico, adecuadamente TMP, con al menos un ácido monocarboxílico alifático saturado y que tiene de 6 a 12 átomos de carbono y una viscosidad cinemática de 4,4 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 100°C.

30 Las bases lubricantes de éster pueden estar presentes en una cantidad en el intervalo de 2 a 85, preferiblemente de 5 a 50, más preferiblemente de 8 a 40% en masa.

#### Bases lubricantes (a2)

Estas pueden tener una viscosidad en el intervalo de aceite mineral destilado ligero a aceite lubricante pesado. Generalmente, la viscosidad del aceite está en el intervalo de 2 a 40 mm<sup>2</sup>/s<sup>-1</sup>, medida a 100°C.

35 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (por ejemplo, aceite de ricino, manteca de cerdo); aceites de petróleo líquidos y aceites minerales hidrorefinados, 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.

40 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, dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonibencenos, 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.

45 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 y un aceite de petróleo obtenido directamente de destilación son aceites no refinados. 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 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 para retirar los aditivos agotados y productos de degradación del aceite.

La publicación del American Petroleum Institute (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry

Services Department, 14ª edición, diciembre de 1996, Anexo 1, diciembre de 1998, clasifica las bases lubricantes como sigue:

5 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.

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.

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.

10 Las bases lubricantes del grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

Las bases lubricantes del grupo V incluyen todos los demás bases lubricantes no incluidas en los grupos I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para bases lubricantes se tabulan a continuación:

(Tabla E-1)

| 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 A modo de ejemplo, las bases lubricantes (A2) engloban bases lubricantes del Grupo II, Grupo III y Grupo IV y también bases lubricantes derivadas de hidrocarburos sintetizados mediante el proceso de Fischer-Tropsch. En el proceso de Fischer-Tropsch process, se genera en primer lugar gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "singás") y se convierte entonces en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos requieren típicamente un procesamiento adicional para ser útiles como aceite básico. Por ejemplo, pueden hidroisomerizarse, hidrocrackearse e hidroisomerizarse, desparafinarse o hidroisomerizarse y desparafinarse mediante métodos conocidos en la materia. El singás puede elaborarse, por ejemplo, a partir de un gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos mediante reformado con vapor, cuando puede hacerse referencia a la base lubricante como aceite básico de gas a líquido ("GTL"), o a partir de la gasificación de biomasa, cuando puede hacerse referencia a la base lubricante como aceite básico de biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"); o a partir de la gasificación de carbón, cuando puede hacerse referencia a la base lubricante como aceite básico de carbón a líquido ("CTL").

20 Como se afirma, la base (A2), cuando se usa en esta invención, contiene un 50% en masa o más de la base lubricante definida o una mezcla de las mismas. Preferiblemente, contiene un 60, tal como un 70, 80 o 90% en masa o más de la base lubricante definida o una mezcla de las mismas. (A2) puede comprender sustancialmente todas las bases lubricantes definidas o una mezcla de las mismas.

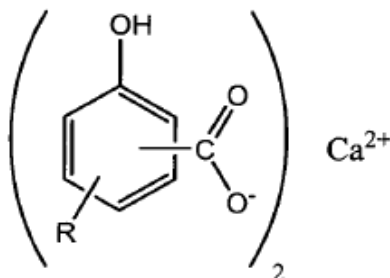
30 Detergente metálico sobrealcalinizado (b)

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. Los ejemplos de detergentes incluyen salicilatos metálicos, fenatos y salicilatos y combinaciones de los mismos.

40 En la presente invención, el hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizado es preferiblemente un detergente de salicilato sustituido con hidrocarbilo. El metal puede ser un metal alcalino (p.ej. Li, Na, K) o un metal alcalinotérreo (p.ej. Mg, Ca).

"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 alquenilo. Es un hidroxibenzoato metálico sustituido con hidrocarbilo sobrealcalinizado preferido un salicilato de calcio sustituido con alquilo y tiene la estructura mostrada:



5 en la que R es un grupo alquilo lineal. Puede haber más de un grupo R conectado con el anillo de benceno. El grupo  $\text{COO}^-$  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.

10 Los ácidos salicílicos 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 salicílicos pueden ser no sulfurados o sulfurados, y pueden modificarse químicamente y/o contener sustituyentes adicionales. Los procesos para sulfurar un ácido alquilsalicílico son bien conocidos por los especialistas en la materia y se describen, por ejemplo, en el documento US 2007/0027057.

Los grupos alquilo contienen ventajosamente de 5 a 100, preferiblemente de 9 a 30, especialmente de 14 a 24 átomos de carbono.

15 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.

20 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 detergente sobrealcalinizado de una sal tensioactiva en la que el catión sea un metal distinto de calcio.

25 Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

Los detergentes metálicos sobrealcalinizados carbonatados comprenden nanopartículas amorfas. Adicionalmente, la materia da a conocer materiales nanoparticulados que comprenden carbonato en formas de calcita y vaterita cristalinas.

30 La basicidad de los detergentes puede expresarse como el número básico total (NBT), al que a veces se hace referencia como el número básico (NB). 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). La basicidad puede expresarse también como el índice de basicidad (IB), que es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrealcalinizado.

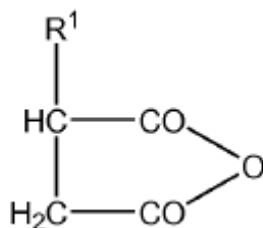
35

Anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno (c)

El anhídrido puede constituir al menos de 1 a 7, preferiblemente de 2 a 6% en masa, de la composición de aceite lubricante. Preferiblemente, constituye de 3 a 5, aún más preferiblemente de 4 a 5% en masa.

40 El anhídrido puede ser mono- o policarboxílico, preferiblemente dicarboxílico. El grupo polialqueno tiene preferiblemente de 8 a 400, tal como de 8 a 100 átomos de carbono.

Las fórmulas generales de anhídridos ejemplares pueden representarse como



en que R<sup>1</sup> representa un grupo polialqueno C<sub>8</sub> a C<sub>100</sub> ramificado o lineal.

El resto polialqueno puede tener un peso molecular medio numérico de 200 a 3000, preferiblemente de 350 a 950.

5 Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación de los anhídridos usados en la presente invención para generar restos polialqueno 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 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 es la de 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 insaturaciones 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).

5 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

10 Para producir (C), el esqueleto hidrocarbonado o polimérico puede estar selectivamente funcionalizado con restos productores de anhídrido carboxílico 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.

15 Los procesos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con anhídrido carboxílicos insaturados 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 de anhídrido de ácido carboxílico haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo en condiciones que den como resultado la adición de restos o agentes funcionales, concretamente, anhídrido de ácido, 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".

20 Puede conseguirse una funcionalización selectiva mediante halogenación, por ejemplo cloración o bromación, del polímero de  $\alpha$ -olefina insaturado con aproximadamente 1 a 8%, 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.

25 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, (reactivo carboxílico), se ponen en contacto a temperatura elevada para causar que tenga lugar una reacción térmica "eno" inicial. Las reacciones eno son conocidas.

30 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%, preferiblemente de 5 a 30% en masa, de polímero, basado en la disolución de aceite total inicial.

35 Los iniciadores de radicales libres que pueden usarse son peróxidos, hidroperóxidos y compuestos azoicos, preferiblemente aquellos que tienen un punto de ebullición mayor de 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-*tert*-butilo y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, está 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 la monoinsaturación; (ii) derivados de (i) tales como anhídridos o mono- o diésteres derivados de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de (i); (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- y (iv) derivados de (iii) tales como mono- o diésteres derivados de alcohol C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub> de (iii). 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, ácido cinámico y ésteres alquílicos inferiores de ácido (p.ej., alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>) de los anteriores, p.ej. maleato de metilo, fumarato de etilo y fumarato de metilo.

Para proporcionar la funcionalidad necesaria, el reactivo carboxílico monoinsaturado, preferiblemente anhídrido maleico, se usará típicamente en una cantidad en el intervalo de 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.

Coaditivos

La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender aditivos adicionales, diferentes de y además de los aditivos (B) y (C). Dichos aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, dispersantes sin cenizas, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilditiofosfatos de cinc, antioxidantes y antiemulsionantes. En algunos casos, no tiene que proporcionarse un dispersante sin cenizas.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden aditivos, mediante los que los aditivos (B) y (C) 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 (B) y (C) 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.

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. El aceite de motor de pistón tubular puede tener un NBT composicional (usando la normal ASTM D2896) de 20 a 60, tal como de 30 a 55. Por ejemplo, puede ser de 40 a 55 o de 35 a 50.

### Ejemplos

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

Componentes

Se usaron los siguientes componentes:

Bases lubricantes de éster (A1):

- un polioléster (PRIOLUBE (marca comercial registrada) 3970), un éster de trimetilolpropano con ácidos grasos C<sub>8-10</sub>, que tiene una viscosidad de 4,4 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 100°C, de Croda Lubricants;
- un éster polimérico (KETJENLUBE (marca comercial registrada) 115), en forma de un copolímero de alfa-olefinas y un dibutiléster de ácido dicarboxílico con un peso molecular medio de aproximadamente 1400.

Bases lubricantes (A2):

- un aceite del grupo I (XOMAPE 600) (para comparación)
- un aceite del grupo II (RLOP 600)
- un aceite del grupo III (YUBASE 8).

Las identificaciones comerciales están entre paréntesis.

Detergentes (B)

- alquilsalicilato de calcio (IB 8,0)
- alquilsalicilato de calcio (IB 3,0).

5 Los índices de basicidad están entre paréntesis.

PIBSA (C)

Un anhídrido poliisobutenosuccínico derivado de un poliisobuteno que tiene un peso molecular medio numérico de 950.

HFO

10 Un fueloil pesado (ISO-F-RMK 380).

Aceites lubricantes de motor marino de pistón tubular (TPEO)

Se combinaron selecciones de los componentes anteriores dando una serie de TPEO. Algunos son ejemplos de la invención, otros son ejemplos de referencia con fines de comparación. Las composiciones de los TPEO ensayados cuando cada uno contiene HFO se dan (en % en masa) en las tablas siguientes bajo el encabezamiento "Resultados".

### Ensayos

Dispersión de luz

20 Se evaluó en los aceites lubricantes de motor marino de pistón tubular (TPEO) 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, aumenta 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.

Se calentaron los TPEO 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 el TPEO 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).

5

**Resultados**

Dispersión de luz

Se resumen los resultados de los ensayos de FBRM en las tablas siguientes, en que el recuento de partículas menor indica un mejor rendimiento.

10 Los ejemplos de referencia se designan "Ref."

**Tabla 1**

Cada TPEO ensayado tenía un NB de 40, contenía un 1,23% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 8,0 y un 0,24% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 3,0, y contenía la misma cantidad de Zn y de antiespumante de silicona. El resto de los componentes del aceite acabado se dan en la tabla siguiente:

| Ejemplo | PIBSA (C) (% de materia activa) | Priolube 3970 (A1) (% en peso) | Aceite del grupo II (A2) | Aceite del grupo I | Cuentas de Lasentec |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| Ref. 1  | -                               | -                              | -                        | Resto              | 2.032,43            |
| Ref. 2  | -                               | -                              | Resto                    | -                  | 5.988,84            |
| Ref. 3  | -                               | 10,00                          | Resto                    | -                  | 9.613,23            |
| Ref. 4  | -                               | 30,00                          | Resto                    | -                  | 732,81              |
| Ref. 5  | 4,80                            | -                              | Resto                    | -                  | 2.205,86            |
|         |                                 |                                |                          |                    |                     |
| 1       | 4,80                            | 10,00                          | Resto                    | -                  | 786,41              |
| 2       | 4,80                            | 30,00                          | Resto                    | -                  | 12,82               |
| 3       | 4,80                            | 80,83                          | -                        | -                  | 13,89               |

La Ref. 3 y Ref. 4 son ilustrativas de la publicación de solicitud de patente de EE.UU. nº 2011/0319304 (304).

La Ref. 4 (uso de éster solo) confirma las enseñanzas de 304.

La Ref. 5 (uso de PIBSA solo) confirma las enseñanzas de 594.

15 Los Ejemplos 1-3 confirman la sinergia de PIBSA y éster.

**Tabla 2**

Cada TPEO ensayado tenía un NB de 40, contenía un 0,75% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 8,0 y un 0,68% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 3,0, y contenía la misma cantidad de Zn. El resto de los componentes del aceite acabado se dan en la tabla siguiente:

| Ejemplo | PIBSA (C) (% de materia activa) | Priolube 3970 (A1) (% en peso) | Ketjenlube 115 (A1) (% en peso) | Grupo II (A2) | Grupo I | Grupo III (A2) | Cuentas de Lasentec |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|---------|----------------|---------------------|
| Ref. 6  | -                               | -                              | -                               | -             | Resto   | -              | 933,83              |
| 4       | 4,80                            | 1,00                           | -                               | Resto         | -       | -              | 391,79              |
| 5       | 4,80                            | 3,00                           | -                               | Resto         | -       | -              | 223,56              |
| 6       | 4,80                            | 5,00                           | -                               | Resto         | -       | -              | 251,08              |
| 7       | 4,80                            | 7,00                           | -                               | Resto         | -       | -              | 161,13              |
| 8       | 4,80                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 48,38               |

Cada TPEO ensayado tenía un NB de 40, contenía un 0,75% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 8,0 y un 0,68% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 3,0, y contenía la misma cantidad de Zn. El resto de los componentes del aceite acabado se dan en la tabla siguiente:

| Ejemplo | PIBSA (C) (% de materia activa) | Priolube 3970 (A1) (% en peso) | Ketjenlube 115 (A1) (% en peso) | Grupo II (A2) | Grupo I | Grupo III (A2) | Cuentas de Lasentec |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------|---------|----------------|---------------------|
| 9       | 0,80                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 3.499,45            |
| 10      | 1,60                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 1.333,98            |
| 11      | 2,40                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 421,74              |
| 12      | 3,20                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 268,40              |
| 13      | 4,00                            | 10,00                          | -                               | Resto         | -       | -              | 47,87               |
| 14      | 4,80                            | 10,00                          | -                               | -             | -       | Resto          | 737,14              |
| 15      | 4,80                            | -                              | 10                              | Resto         | -       | -              | 110,03              |

5 Los resultados muestran que variar el índice de tratamiento de PIBSA y éster afecta al rendimiento: en los Ejemplos 4-8, se mantiene constante el índice de tratamiento de PIBSA y se aumenta progresivamente el índice de tratamiento de éster; en los Ejemplos 9-13, se mantiene constante el índice de tratamiento de éster y se aumenta progresivamente el índice de tratamiento de PIBSA. El Ejemplo 14 muestra la aplicabilidad de la invención a un aceite básico del grupo III más allá de la de la Ref. 6 (un aceite del grupo I) y el Ejemplo 15 muestra la aplicabilidad de la invención a ésteres distintos de Priolube 3970).

**Tabla 3**

Cada TPEO ensayado tenía un NB de 30, contenía un 0,56% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 8,0 y un 0,51% en masa (en términos de calcio) de salicilato de calcio de IB 3,0, y contenía la misma cantidad de Zn. El resto de los componentes del aceite acabado se dan en la tabla siguiente:

| Ejemplo | PIBSA (C) (% de materia active) | Priolube 3970 (A1) (% en peso) | Grupo II (A2) | Grupo I | Cuentas de Lasentec |
|---------|---------------------------------|--------------------------------|---------------|---------|---------------------|
| Ref. 7  | -                               | -                              | -             | Resto   | 1.755,35            |
| Ref. 8  | 2,40                            | -                              | Resto         | -       | 3.638,42            |
| 17      | 2,40                            | 1,00                           | Resto         | -       | 1.622,23            |
| 18      | 2,40                            | 3,00                           | Resto         | -       | 1.805,06            |
| 19      | 2,40                            | 5,00                           | Resto         | -       | 1.626,40            |
| 20      | 2,40                            | 7,00                           | Resto         | -       | 1.135,09            |
| 21      | 2,40                            | 10,00                          | Resto         | -       | 899,70              |

Los resultados muestran que el efecto de la invención se exhibe en los TPEO de menor IB.

## 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 o estando formada dicha composición mezclando
- 5 (A) un 50% en masa o más de la composición de un aceite de viscosidad lubricante que es:
- una base lubricante de éster soluble en aceite (A1); o
  - comprende un 0,1 a 90% en masa de una base lubricante de éster soluble en aceite (A1) y, como 50% en masa o más del resto de aceite de viscosidad lubricante, una base lubricante que contiene un 90% o más de saturados y un 0,03% o menos de azufre o una mezcla de los mismos (A2);
- 10 (B) un detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrealcalinizado soluble en aceite en cantidad minoritaria; y
- (C) un anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno soluble en aceite en una cantidad minoritaria de más de un 0,1 a menos de un 10% en masa de la composición, estando derivado el o al menos un grupo polialqueno de polialqueno que tiene un peso molecular medio numérico de 200 a 3.000.
- 15 2. El aceite lubricante de la reivindicación 1, en que, en el aceite de viscosidad lubricante, la base lubricante (A2), cuando está presente, contiene más de un 60% en masa de base lubricante que contiene un 90% o más de saturados y un 0,03% o menos de azufre o una mezcla de los mismos.
3. El aceite lubricante de la reivindicación 1 o 2, en que la base lubricante (A2), cuando está presente, es una base lubricante del grupo II, del grupo III o del grupo IV.
- 20 4. El aceite lubricante de las reivindicaciones 1, 2 o 3, en que el detergente metálico (B) es un detergente de alquilsalicilato de calcio.
5. El aceite lubricante de la reivindicación 4, en que el detergente metálico (B) está sustituido con alquilo C<sub>9</sub> a C<sub>30</sub>.
6. El aceite lubricante de la reivindicación 4 o 5, en que el detergente metálico (B) está sustituido con alquilo C<sub>20</sub> o superior.
- 25 7. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en que el sustituyente de polialqueno en el anhídrido (C) tiene de 8 a 400 átomos de carbono.
8. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en que el sustituyente de polialqueno en el anhídrido (C) tiene un peso molecular medio numérico de 350 a 1000.
- 30 9. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en que el anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno (C) es un anhídrido succínico.
10. El aceite lubricante de la reivindicación 9, en que el anhídrido succínico (C) es un anhídrido polibutenosuccínico.
11. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en que la base lubricante de éster (A1) está presente a una cantidad de 10 a 90% en masa.
- 35 12. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en que la base lubricante de éster (A1) tiene una viscosidad cinemática de 2 a 10 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> a 100°C.
13. El aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en que la base lubricante de éster (A1) es una base lubricante de poliéster.
- 40 14. La composición de aceite lubricante de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 que incluye además un contenido de fueloil pesado.
15. 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 reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.
- 45 16. Un método de dispersión de asfaltos 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 reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14;

(ii) proporcionar la composición a la cámara de combustión;

(iii) proporcionar fueloil pesado a la cámara de combustión; y

5 (iv) quemar el fueloil pesado en la cámara de combustión.

17. El método de la reivindicación 16, en el que se mide la dispersión de asfaltenos usando el método de reflectancia con rayo enfocado ("FBRM").

10 18. El uso del detergente (B) en combinación con el componente (C) como se define y en las cantidades indicadas en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 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 (A) en una cantidad mayoritaria como se define en la reivindicación 1, para proporcionar un manejo de asfalto comparable o mejorado durante la operación del motor alimentado con un fueloil pesado, y su lubricación por la composición, en comparación con la de un aceite comparable en que la base lubricante (A2) es una base lubricante del grupo I.

15 19. El uso de la reivindicación 18, en el que se mide el manejo de asfalto durante la operación del motor usando el método de reflectancia con rayo enfocado ("FBRM").