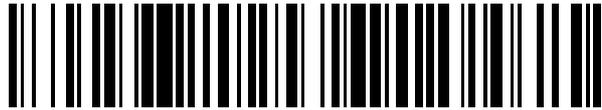


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 620 681**

51 Int. Cl.:

**C10M 141/02** (2006.01)

**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: **19.11.2015 E 15195322 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 3029133**

54 Título: **Lubricación de motores marinos**

30 Prioridad:

**04.12.2014 US 201414560231**

**03.02.2015 EP 15153647**

**27.10.2015 US 201514923535**

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

**29.06.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERA, TUSHAR;  
TUNDEL, RACHEL;  
GREGORY, LAURA y  
WRIGHT, PETER**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 620 681 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 motores marinos

**Campo de la invención**

5 Esta invención se refiere a la lubricación de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión (diésel) de cuatro tiempos de velocidad media.

**Antecedentes de la invención**

10 Los motores marinos de pistón tubular usan generalmente Fueloil Pesado ("HFO", por sus siglas en inglés) para funcionar en alta mar. El Fueloil Pesado es la fracción más pesada del destilado de petróleo, y comprende una mezcla compleja de moléculas que incluyen hasta 15% de asfaltenos, definidos como la fracción del destilado de petróleo que es insoluble en un exceso de hidrocarburo alifático (p.ej. heptano) pero que es soluble en disolventes aromáticos (p.ej. tolueno), medido por ASTM D6560. Los asfaltenos pueden entrar en el lubricante del motor como contaminantes, bien por el cilindro o bien las bombas e inyectores de combustible, y entonces puede producirse la precipitación de los asfaltenos, manifestada en "pintura negra" o "fango negro" en el motor. La presencia de tales depósitos carbonosos sobre la superficie de un pistón puede actuar como una capa aislante que puede dar como resultado la formación de grietas que se propagan después a través del pistón. Si una grieta viaja a través del pistón, pueden entrar gases de combustión calientes en la caja del cigüeñal, dando como resultado posiblemente una explosión de la caja del cigüeñal.

20 Es por lo tanto sumamente deseable que los aceites de motor de pistón tubular ("TPEOs", por sus siglas en inglés) impidan o inhiban la precipitación de los asfaltenos, un problema que llega a ser más agudo cuando el aceite de viscosidad lubricante tiene un contenido de saturados más alto. La técnica anterior describe maneras de hacer esto mediante el uso de detergentes de carboxilatos metálicos en combinación con un anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno. La solicitud de patente internacional WO 2010/115594 ('594) y la solicitud de patente internacional WO 2010/115595 ('595) describen el uso, en composiciones de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular (TPEO) que contienen 50% en masa o más de un aceite base del Grupo II, de cantidades menores respectivamente de un detergente de salicilato de calcio y de un anhídrido de ácido carboxílico sustituido con polialqueno. Los datos en las mismas muestran que la combinación da lugar a una dispersancia de los asfaltenos mejorada. El documento EP-A-2644687 ('687) describe el uso de una combinación de salicilatos de calcio definidos y anhídridos de ácidos carboxílicos sustituidos con polialqueno definidos en un lubricante TPEO que comprende una cantidad mayor de un aceite de viscosidad lubricante que contiene 50% en masa o más de un aceite base del Grupo I. Esto consigue una buena dispersancia de los asfaltenos a niveles menores y por tanto más económicos de jabón.

35 La técnica, sin embargo, no se ocupa de la influencia de la relación de succinación del anhídrido en tales combinaciones sobre el problema de la precipitación de asfaltenos tal como a niveles de saturados más altos en el aceite de viscosidad lubricante en un TPEO. Se afirma que el componente (B) en los ejemplos de '594 es un PIBSA derivado de un poliisobuteno de peso molecular medio numérico 950; su relación de succinación no se indica.

**Compendio de la invención**

40 Se ha encontrado ahora sorprendentemente que, cuando un aditivo de anhídrido de ácido carboxílico de polialqueno de relación de succinación definida, preparado preferiblemente por un procedimiento específico, se usa en un TPEO que incluye un aditivo de detergente de hidroxibenzoato, se consigue un control mejorado de la precipitación y deposición de asfaltenos sobre las superficies del motor, particularmente cuando el aceite de viscosidad lubricante en el TPEO es aceite de alto contenido de saturados. El aditivo de anhídrido aumenta el rendimiento del aditivo de detergente.

45 Por tanto, un primer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular para mejorar el manejo de los asfaltenos en el uso de la misma, en el funcionamiento de tal motor cuando es alimentado por un fueloil pesado, composición que comprende, o se prepara mezclando, una cantidad mayor de un aceite de viscosidad lubricante y, es cantidades menores respectivas:

- (A) un sistema detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrealcalinizado, y
  - (B) un anhídrido de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, preparado preferiblemente usando procedimientos de funcionalización asistidos por halógenos o por radicales, donde la relación de grupos anhídrido succínico por resto hidrocarbilo sustituido está en el intervalo de 1,4 a 4;
- 50

en donde el anhídrido (B) constituye al menos 0,1 a 10 % en masa, en base al ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante.

Un segundo aspecto de la invención es un método para preparar una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, que comprende

mezclar (A) y (B) con el aceite de viscosidad lubricante, definido cada uno como en el primer aspecto de la invención.

5 Un tercer aspecto de la invención es una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media obtenible por el método del segundo aspecto de la invención.

Un cuarto aspecto de la invención es un método para hacer funcionar un motor marino de ignición por compresión de velocidad media de pistón tubular, que comprende:

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

10 Un quinto aspecto de la invención es un método para dispersar asfaltenos en la composición de aceite lubricante de motor marino de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media y el funcionamiento del motor, que comprende:

- (i) proporcionar una composición como se define en el primer aspecto de la invención;
- (ii) proporcionar la composición al motor;
- 15 (iii) proporcionar fueloil pesado al motor; y
- (iv) producir la combustión del fueloil.

20 Un sexto aspecto de la invención es el uso del sistema detergente (A) como se define en el primer aspecto de la invención en combinación con el anhídrido (B) como se define en el primer aspecto de la invención en una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, para mejorar el manejo de los asfaltenos durante el funcionamiento del motor que es alimentado por un fueloil pesado.

25 Un séptimo aspecto de la invención es el uso del sistema detergente (A) como se define en el primer aspecto de la invención en combinación con el anhídrido (B) como se define en el primer aspecto de la invención en una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, para mejorar el manejo de los asfaltenos durante el funcionamiento del motor, alimentado por un fueloil pesado, en comparación con un funcionamiento análogo donde el anhídrido (B) tiene una relación diferente de la definida en el primer aspecto de la invención.

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

30 “Relación de succinación” en relación al componente (B) significa el número de grupos derivados de anhídrido succínico para cada resto hidrocarbilo sustituido. La “relación succínica” o “relación de succinación” se refiere a la relación calculada de acuerdo con el procedimiento y la ecuación matemática expuestos en las columnas 5 y 6 de la patente de EE.UU. N° 5.334.321. Se afirma que el cálculo representa el número medio de grupos succínicos en un anhídrido alquencil- o alquilsuccínico por cadena de alquencilo o alquilo sustituida.

35 “ingredientes activos” o “(a.i.)” se refiere a material aditivo que no es diluyente, disolvente o resto hidrocarbilo sin reaccionar;

40 “que comprende” o cualquier palabra similar especifica la presencia de rasgos, etapas o números enteros o componentes enunciados, pero no excluye la presencia o adición de uno o más otros rasgos, etapas, números enteros o componentes o grupos de los mismos; las expresiones “consiste en” o “consiste esencialmente en” o similares pueden ser abarcadas dentro de “comprende” o similares, en donde “consiste esencialmente en” permite la inclusión de sustancias que no afectan materialmente a las características de la composición a la que se aplica;

“cantidad mayor” significa 50 o más, preferiblemente 60 o más, más preferiblemente 70 o más, e incluso más preferiblemente 80 o más, % en masa de una composición;

45 “cantidad menor” significa menos que 50, preferiblemente menos que 40, incluso más preferiblemente menos que 30 y lo más preferiblemente menos que 20, % en masa de una composición;

“TBN” significa número de base total, medido por ASTM D2896;

Además, en esta memoria descriptiva:

“contenido de calcio” es como se mide por ASTM 4951;

“contenido de fósforo” es como se mide por ASTM D5185;

“contenido de cenizas sulfatadas” es como se mide por ASTM D874;

“contenido de azufre” es como se mide por ASTM D2622;

“KV100” significa viscosidad cinemática a 100°C, medida por ASTM D445.

- 5 También, se entenderá que los diversos componentes usados, esenciales, así como óptimos y habituales, pueden reaccionar bajo condiciones de formulación, almacenamiento o uso, y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de cualquier reacción tal.

Además, se entenderá que cualesquiera límites de cantidad, intervalo y relación superiores e inferiores, expuestos en la presente memoria pueden ser combinados independientemente.

### Descripción detallada de la invención

- 10 Las características de la invención en sus diversos aspectos, si son y donde sean aplicables, se discutirán ahora en más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante

Los aceites lubricantes pueden variar en viscosidad desde aceites minerales de destilados ligeros hasta aceites lubricantes pesados. De manera general, la viscosidad del aceite varía de 2 a 40 mm<sup>2</sup>/s, medido a 100°C.

- 15 Los aceites naturales incluyen aceites animales y aceites vegetales (p.ej., aceite de ricino, aceite de manteca de cerdo); aceites líquidos de petróleo y aceites hidrorrefinados, tratados con disolventes o tratados con ácidos de los tipos parafínico, nafténico y parafínico-nafténico mixto. Los aceites de viscosidad lubricante derivados de carbón o esquisto también sirven como aceites base útiles.

- 20 Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites de hidrocarburos y aceites de hidrocarburos halosustituidos, tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (p.ej., polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (p.ej., dodecibencenos, tetradecibencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos; polifenilos (p.ej., bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); naftalenos alquilados; y éteres de difenilo alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

- 25 Los polímeros e interpolímeros de óxidos de alquileo y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales han sido modificados por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos se ilustran por polímeros de polioxialquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y propilo de polímeros de polioxialquileo (p.ej., éter de metil-poliisopropilenglicol que tiene un peso molecular de 1.000, o éter difenílico de polietilenglicol, que tiene un peso molecular de 1.000 a 1.500); y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres mixtos de ácidos grasos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> y diéster de oxoácido C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

- 30 Otra clase adecuada de aceites lubricantes sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (p.ej., ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebásico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquenilmalónicos) con diversos alcoholes (p.ej., alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). Los ejemplos específicos de tales 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, el diéster de 2-etilhexilo de dímero de ácido linoleico, y el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebásico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

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

- 40 Los aceites basados en silicona, tales como los aceites de polialquil-, poliaryl-, polialcoxi- o poliariloxisilicona, y los aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales 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-butyl-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (p.ej., fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

- 45 Se pueden usar aceites no refinados, refinados y re-refinados en los lubricantes de la presente invención. Los aceites no refinados son los obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin tratamiento de purificación adicional. Por ejemplo, un aceite de esquisto obtenido directamente de operaciones de destilación en retorta; aceite de petróleo obtenido directamente de destilación; o aceite de éster obtenido directamente de una esterificación y usado sin tratamiento adicional serían un aceite no refinado. Los aceites refinados son similares a los aceites no

refinados, excepto que el aceite se trata adicionalmente en una o más etapas de purificación para mejorar una o más propiedades. Muchas de tales técnicas de purificación, tales como destilación, extracción con disolventes, extracción con ácidos o bases, filtración y percolación son conocidas por los expertos en la técnica. Los aceites re-refinados se obtienen por procedimientos similares a los usados para proporcionar aceites refinados, pero empiezan con aceite que ya ha sido usado en servicio. Tales aceites re-refinados también se conocen como aceites regenerados o reprocesados, y a menudo se someten a un procesamiento adicional usando técnicas para retirar aditivos gastados y productos de la rotura del aceite.

La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API) "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Decimocuarta Edición, diciembre de 1996, Apéndice 1, diciembre de 1998, clasifica los aceites base como sigue:

- a) aceites base del Grupo I, contienen menos que 90 por ciento de saturados y/o más que 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- b) aceites base del Grupo II, contienen más que o igual a 90 por ciento de saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 80 y menor que 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- c) aceites base del Grupo III, contienen más que o igual a 90 por ciento de saturados y menos que o igual a 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor que o igual a 120 usando los métodos de ensayo especificados en la Tabla E-1.
- d) aceites base del Grupo IV, son polialfaolefinas (PAO).
- e) aceites base del Grupo V, incluyen todos los demás aceites base no incluidos en el Grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para el Aceite Base 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

La presente invención abarca particularmente aquellos de los aceites anteriores que contienen más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre como aceite de viscosidad lubricante, p.ej. el Grupo II, III, IV o V. También incluyen aceites lubricantes base derivados de hidrocarburos sintetizados por el procedimiento de Fischer-Tropsch. En el procedimiento de Fischer-Tropsch, se genera primero gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o "syngas") y después se convierte en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos requieren típicamente un procesamiento adicional para ser útiles como aceite base. Por ejemplo, pueden ser, por métodos conocidos en la técnica, hidroisomerizados; hidrocraqueados e hidroisomerizados; desceraados; o hidroisomerizados y desceraados. El syngas puede prepararse, por ejemplo, a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformación por vapor, donde el aceite base puede denominarse aceite base gas a líquido ("GTL"); o a partir de gasificación de biomasa, cuando el aceite base puede denominarse aceite base biomasa a líquido ("BTL" o "BMTL"); o a partir de gasificación de carbón, donde el aceite base puede denominarse aceite base carbón a líquido ("CTL").

Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene 30, tal como 50, % en masa o más de dichos aceites base. Puede contener 60, tal como 70, 80 o 90, % en masa o más de dichos aceites base o una mezcla de los mismos. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo de dichos aceites base o una mezcla de los mismos.

Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o concentrados que comprenden aditivos, por los cuales los aditivos (A) y (B) pueden ser añadidos simultáneamente al aceite de viscosidad lubricante para formar el TPEO.

Las formulaciones finales como aceite de motor de pistón tubular pueden contener típicamente hasta 30,

preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24, % en masa del (de los) paquete(s) de aditivos, siendo el resto el aceite de viscosidad lubricante. El aceite de motor de pistón tubular puede tener un TBN composicional (usando ASTM D2896) de 20 a 60, preferiblemente 30 a 55. Incluso más preferiblemente, puede ser 40 a 55 o 35 a 50.

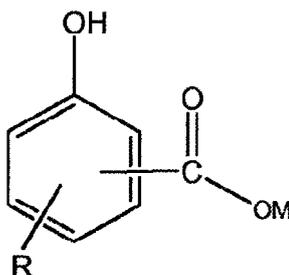
5 La tasa de tratamiento combinada de los aditivos (A) y (B) contenidos en la composición de aceite lubricante puede estar por ejemplo en el intervalo de 5 a 30, preferiblemente 10 a 28, más preferiblemente 12 a 24, % en masa.

Aditivo de detergente metálico sobrealcalinizado (A)

10 Un detergente metálico es un aditivo basado en los llamados "jabones" metálicos, esto es, sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, denominados a veces tensioactivos. Comprenden generalmente una cabeza polar con una cola hidrófoba larga. Los detergentes metálicos sobrealcalinizados, que comprenden detergentes metálicos neutralizados como capa exterior de una micela de una base metálica (p.ej. carbonato), pueden ser proporcionados incluyendo grandes cantidades de base metálica haciendo reaccionar un exceso de una base metálica, tal como un óxido o hidróxido, con un gas ácido tal como dióxido de carbono.

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

20 "Hidrocarbilo" significa un grupo o radical que contiene átomos de carbono e hidrógeno y que está unido al resto de la molécula por medio de un átomo de carbono. Puede contener heteroátomos, es decir, átomos distintos a carbono e hidrógeno, a condición de que no alteren la naturaleza esencialmente hidrocarbonada y las características del grupo. Como ejemplos de hidrocarbilo, se pueden mencionar alquilo y alquenilo. El hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo de metal sobrealcalinizado tiene típicamente la estructura mostrada:



25 en donde 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 que un grupo R unido al anillo de benceno. M es un metal alcalino (p.ej. litio, sodio o potasio) o un metal alcalinotérreo (p.ej. calcio, magnesio, bario o estroncio). Se prefiere calcio o magnesio; se prefiere especialmente calcio. El grupo COOM puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo; se prefiere la posición orto. El grupo R puede estar en la posición orto, meta o para con respecto al grupo hidroxilo. Cuando M es polivalente, se representa fraccionalmente en la fórmula anterior.

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

35 En los 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 5 a 100, preferiblemente 9 a 30, especialmente 14 a 24, átomos de carbono.

40 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 que uno. El término "de baja alcalinización" se usa para describir detergentes metálicos en los que la relación de equivalentes del resto metálico al resto ácido es mayor que 1, y hasta aproximadamente 2.

45 Por una "sal de calcio sobrealcalinizada de tensioactivos" se quiere decir un detergente sobrealcalinizado en el que los cationes metálicos de la 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 80, más típicamente al menos 90, por ejemplo al menos 95, % en moles de los cationes en la sal metálica insoluble en aceite son iones de calcio. Los cationes distintos al calcio pueden proceder, por ejemplo, del uso en la fabricación del detergente sobrealcalinizado de una sal tensioactiva en la que el catión es un metal distinto al calcio. Preferiblemente, la sal metálica del tensioactivo es también calcio.

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

5 La basicidad de los detergentes puede expresarse como número de base total (TBN). Un número de base total es la cantidad de ácido necesitada para neutralizar toda la basicidad del material sobrealcalinado. El TBN puede medirse usando el estándar ASTM D2896 o un procedimiento equivalente. El detergente puede tener un TBN bajo (es decir, un TBN menor que 50), un TBN medio (es decir, un TBN de 50 a 150) o un TBN alto (es decir, un TBN mayor que 150, tal como 150-500). En esta invención, se usa el Índice de Basicidad. El Índice de Basicidad es la relación molar de base total a jabón total en el detergente sobrealcalinado. El Índice de Basicidad del detergente 10 (A) en la invención está preferiblemente en el intervalo de 1 a 8, más preferiblemente 3 a 8, tal como 3 a 7, tal como 3 a 6. El Índice de Basicidad puede ser por ejemplo mayor que 3.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrealcalinizados pueden prepararse por cualquiera de las técnicas empleadas en la técnica. Un método general es como sigue:

- 15 1. Neutralización de ácido hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo con un exceso molar de base metálica para producir un complejo de hidroxibenzoico sustituido con hidrocarbilo metálico ligeramente sobrealcalinado, en una mezcla de disolventes que consiste en un hidrocarburo volátil, un alcohol y agua;
2. Carbonatación para producir carbonato metálico dispersado coloidalmente, seguido de un periodo de post-reacción;
3. Retirada de los sólidos residuales que no están dispersados coloidalmente; y
- 20 4. Purificación para retirar los disolventes del procedimiento.

Los hidroxibenzoatos sustituidos con hidrocarbilo metálicos sobrealcalinizados pueden prepararse por un procedimiento de sobrealcalinización discontinuo o bien continuo.

25 La base metálica (p.ej. hidróxido metálico, óxido metálico o alcóxido metálico), preferiblemente cal (hidróxido de calcio), puede ser cargada en una o más etapas. Las cargas pueden ser iguales o pueden diferir, como lo pueden las cargas de dióxido de carbono que las siguen. Cuando se añade una carga de hidróxido de calcio adicional, el tratamiento con dióxido de carbono de la etapa previa no necesita estar completo. Según tiene lugar la carbonatación, el hidróxido disuelto se convierte en partículas de carbonato coloidales dispersadas en la mezcla de disolvente hidrocarbonado volátil y aceite hidrocarbonado no volátil.

30 La carbonatación puede ser efectuada en una o más etapas sobre un intervalo de temperaturas hasta la temperatura de reflujo de los promotores de alcohol. Las temperaturas de adición pueden ser similares, o diferentes, o pueden variar durante cada etapa de adición. Fases en las que se elevan las temperaturas, y opcionalmente se reducen después, pueden preceder a etapas de carbonatación adicionales.

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

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 el contenido de agua de la mezcla de reacción inicial, son importantes para obtener el producto deseado.

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

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

50 Los productos se usan como dispersión diluyente (u oleosa). Si la mezcla de reacción contiene insuficiente aceite para retener una disolución oleosa después de la retirada de los volátiles, debe añadirse aceite adicional. Esto puede ocurrir antes, o en un punto intermedio, o después de la retirada del disolvente.

Preferiblemente, el diluyente usado para (A) comprende un aceite base que contiene más que o igual a 90% de saturados y menos que o igual a 0,03% de azufre. (A) puede contener hasta 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 o 90, % en masa o más (tal como todo) de dicho aceite base. Un ejemplo de dicho aceite base es un aceite base del Grupo II.

## Anhídrido de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo (B)

El anhídrido puede constituir al menos 0,1 a 10, preferiblemente 0,5 a 8,5, incluso más preferiblemente 1 a 7, y lo más preferiblemente 1,5 a 5, % en masa, en base al ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante. Preferiblemente constituye 2 a 5, más preferiblemente 2,5 a 4, % en masa.

- 5 El grupo hidrocarbilo es preferiblemente un grupo polialqueno, y tiene preferiblemente de 36 a 216, más preferiblemente 56 a 108, átomos de carbono. Puede tener un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 3.000; preferiblemente 700 a 2.300; incluso más preferiblemente 800 a 1.500.

10 La relación de succinación está, como se indicó, en el intervalo de 1,4 a 4, preferiblemente 1,4 a 3; más preferiblemente está en el intervalo de 1,50 a 2,20, incluso más preferiblemente 1,50 a 2,00, y lo más preferiblemente 1,60 a 2,00.

15 Los hidrocarburos o polímeros adecuados empleados en la formación de los anhídridos de la presente invención para generar los restos polialqueno incluyen homopolímeros, interpolímeros o hidrocarburos de peso molecular más bajo. Una familia de tales polímeros comprende polímeros de etileno y/o al menos una alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{28}$  que tiene la fórmula  $H_2C=CHR^1$ , en donde  $R^1$  es un radical alquilo de cadena lineal o ramificada que comprende 1 a 26 átomos de carbono y en donde el polímero contiene insaturación carbono a carbono, tal como con un alto grado de insaturación de etenilideno terminal. Preferiblemente, tales polímeros comprenden interpolímeros de etileno y al menos una alfa-olefina de la fórmula anterior, en donde  $R^1$  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 alfa-olefina útiles incluyen, por ejemplo, propileno, buteno-1, hexeno-1, octeno-1, 4-metilpenteno-1, deceno-1, dodeceno-1, trideceno-1, tetradeceno-1, pentadeceno-1, hexadeceno-1, heptadeceno-1, octadeceno-1, nonadeceno-1, y mezclas de los mismos (p.ej., mezclas de propileno y buteno-1, y similares). Son ilustrativos de tales polímeros los homopolímeros de propileno, homopolímeros de buteno-1, copolímeros de etileno-propileno, copolímeros de etileno-buteno-1, copolímeros de propileno-buteno y similares, en donde el polímero contiene al menos alguna insaturación terminal y/o interna. Son polímeros posibles los copolímeros insaturados de etileno y propileno y etileno y buteno-1. Los interpolímeros pueden contener una cantidad menor, p.ej. 0,5 a 5% en moles de un comonómero de diolefina no conjugada  $C_4$  a  $C_{18}$ . Sin embargo, se prefiere que los polímeros comprendan sólo homopolímeros de alfa-olefina, interpolímeros de comonómeros de alfa-olefina e interpolímeros de etileno y comonómeros de alfa-olefina. El contenido molar de etileno de los polímeros empleados está preferiblemente en el intervalo de 0 a 80%, y más preferiblemente 0 a 60%. Cuando se emplea propileno y/o buteno-1 como comonómero(s) con etileno, el contenido de etileno de tales copolímeros está lo más preferiblemente entre 15 y 50%, aunque pueden estar presentes contenidos de etileno más altos o más bajos.

35 Estos polímeros pueden prepararse polimerizando monómero de alfa-olefina, o mezclas de monómeros de alfa-olefina, o mezclas que comprenden etileno y al menos un monómero de alfa-olefina  $C_3$  a  $C_{28}$ , en presencia de un sistema catalítico que comprende al menos un metaloceno (p.ej., un compuesto de ciclopentadienilo-metal de transición) y un compuesto de alumoxano. Usando este procedimiento, puede proporcionarse un polímero en el que 95% o más de las cadenas del polímero poseen insaturación de tipo etenilideno terminal. El porcentaje de cadenas del polímero que exhiben insaturación de etenilideno terminal puede determinarse por análisis espectroscópico FTIR, titulación, o  $C^{13}$  NMR. Los interpolímeros de este último tipo pueden ser caracterizados por la fórmula  $POLY-C(R^1)=CH_2$ , en donde  $R^1$  es alquilo  $C_1$  a  $C_{26}$ , preferiblemente alquilo  $C_1$  a  $C_{18}$ , más preferiblemente alquilo  $C_1$  a  $C_8$ , y lo más preferiblemente alquilo  $C_1$  a  $C_2$  (p.ej., metilo o etilo) y en donde POLY representa la cadena del polímero. La longitud de cadena del grupo alquilo  $R^1$  variará dependiendo del (de los) comonómero(s) seleccionado(s) para el uso en la polimerización. Una cantidad menor de las cadenas del polímero puede contener insaturación de etenilo terminal, es decir, vinilo, es decir,  $POLY-CH=CH_2$ , y una porción de los polímeros puede contener monoinsaturación interna, p.ej.  $POLY-CH=CH(R^1)$ , en donde  $R^1$  es como se definió anteriormente. Estos interpolímeros insaturados terminalmente pueden prepararse por química del metaloceno conocida, y también pueden prepararse como se describe en las patentes de EE.UU. Nos. 5.498.809; 5.663.130; 5.705.577; 5.814.715; 6.022.929 y 6.030.930.

50 Otra clase útil de polímero constituye los polímeros preparados por polimerización catiónica de isobuteno, estireno y similares. Los polímeros habituales de esta clase incluyen poliisobutenos obtenidos por polimerización de una corriente de refinería  $C_4$  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. Una fuente preferida de monómero para preparar poli-n-butenos son corrientes de alimentación de petróleo tales como Refinado II. Estas materias primas se describen en la técnica, tal como en la patente de EE.UU. N° 4.952.739. El poliisobutileno es una cadena principal muy preferida de la presente invención, porque está fácilmente disponible por polimerización catiónica de corrientes de buteno (p.ej., usando catalizadores de  $AlCl_3$  o  $BF_3$ ). Tales poliisobutilenos contienen generalmente insaturación residual en cantidades de aproximadamente un doble enlace etilénico por cadena de polímero, posicionado a lo largo de la cadena. Una realización 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. Estos polímeros, denominados poliisobutileno altamente reactivo (HR-PIB), pueden tener un contenido de vinilideno terminal de al menos 65%. La preparación de tales polímeros se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. N° 4.152.499. El HR-PIB se conoce, y el HR-PIB está disponible en el mercado bajo los nombres

registrados Glissopal™ (de BASF) y Ultravis™ (de BP-Amoco).

Los polímeros de poliisobutileno que se pueden emplear se basan generalmente en una cadena hidrocarbonada de 400 a 3.000. Los métodos para preparar poliisobutileno se conocen. El poliisobutileno puede ser funcionalizado por halogenación (p.ej., cloración), la reacción "eno" térmica, o por injerto por radicales libres usando un catalizador (p.ej. peróxido), como se describe más adelante.

Para producir (B), la cadena principal del hidrocarburo o polímero puede ser funcionalizada, con restos productores de anhídrido carboxílico selectivamente en los sitios de insaturación carbono a carbono en las cadenas del polímero o hidrocarburo, o aleatoriamente a lo largo de las cadenas usando uno o más de los tres procedimientos mencionados anteriormente o combinaciones de los mismos, en cualquier secuencia.

Se describen procedimientos para hacer reaccionar hidrocarburos poliméricos con anhídridos carboxílicos insaturados y la preparación de derivados de tales compuestos en las patentes de EE.UU. Nos. 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 ser funcionalizado con restos anhídrido de ácido carboxílico haciendo reaccionar el polímero o hidrocarburo bajo condiciones que dan como resultado la adición de restos funcionales o agentes, es decir, ácido, anhídrido, sobre las cadenas del polímero o hidrocarburo, principalmente en los sitios de insaturación carbono a carbono (denominada también insaturación etilénica u olefínica) usando los procedimientos de funcionalización asistida por halógenos o por radicales (p.ej., cloración), tal como maleación por cloro o radicales.

La funcionalización se lleva a cabo preferiblemente halogenando, p.ej., clorando o bromando, el polímero de  $\alpha$ -olefina insaturada hasta aproximadamente 1 a 8 % en masa, preferiblemente 3 a 7 % en masa de cloro, o bromo, en base al peso del polímero o hidrocarburo, haciendo pasar el cloro o bromo a través del polímero a una temperatura de 60 a 250°C, preferiblemente 130 a 220°C, p.ej., 140 a 190°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, preferiblemente 1 a 7 horas. El polímero o hidrocarburo halogenado (en lo sucesivo cadena principal) se hace reaccionar después con suficiente reaccionante monoinsaturado capaz de añadir el número requerido de restos funcionales a la cadena principal, p.ej., reaccionante carboxílico monoinsaturado, a 100 a 250°C, habitualmente aproximadamente 140°C a 220°C, durante aproximadamente 0,5 a 10, p.ej., 3 a 8 horas, de tal modo que el producto obtenido contendrá el número deseado de moles del reaccionante carboxílico monoinsaturado por mol de las cadenas principales halogenadas. Alternativamente, la cadena principal y el reaccionante carboxílico monoinsaturado se mezclan y se calientan mientras se añade cloro al material caliente.

La patente de EE.UU. 4.234.435 (mencionada anteriormente) describe PIBSAs preparados por la vía del cloro (procedimiento de Diels-Alder). Su resumen enuncia "los agentes de acilación de ácido carboxílico derivan de polialquenos tales como polibutenos, y un reaccionante carboxílico, dibásico, tal como ácido maleico o fumárico o ciertos derivados de los mismos. Estos agentes de acilación se caracterizan por que los polialquenos de los que derivan tienen un valor de Mn de aproximadamente 1.300 a aproximadamente 5.000 y un valor de Mw/Mn de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 4. Los agentes de acilación se caracterizan además por la presencia dentro de su estructura de al menos 1,3 grupos derivados de, reaccionante carboxílico, dibásico, por cada peso equivalente de los grupos derivados del polialqueno. Los agentes de acilación pueden ser hechos reaccionar con un reaccionante adicional sujeto a ser acilado, tal como poliaminas y polioles de polietileno (p.ej., pentaeritrol) para producir derivados útiles de por sí como aditivos lubricantes o como compuestos intermedios para ser sometidos a post-tratamiento con diversos otros compuestos químicos y composiciones, tales como epóxidos, para producir aún otros derivados útiles como aditivos lubricantes".

El documento CA 2.471.534 describe PIBSAs preparados por la reacción eno (que cae fuera de la presente invención). Su resumen se refiere a "un procedimiento para formar un producto de reacción eno en donde un enófilo, tal como anhídrido maleico, se hace reaccionar con polialqueno reactivo que tiene un contenido de vinilideno terminal de al menos 30% en moles, a alta temperatura en presencia de un inhibidor de radicales libres. Los agentes de acilación de polialqueno son útiles de por sí como aditivos en aceites lubricantes, fluidos funcionales y combustibles, y también sirven como compuestos intermedios en la preparación de otros productos (p.ej., succinimidas) útiles como aditivos en aceites lubricantes, fluidos funcionales y combustibles. La presencia del inhibidor de radicales libres durante la reacción a alta temperatura da como resultado un producto de reacción que es bajo en, o sustancialmente exento de, sedimento".

Se cree que el procedimiento de Diels-Alder produce una unión dicíclica de dos enlaces del grupo succínico al polibuteno. Esta es estructuralmente bastante rígida, y mantiene al grupo succínico limitado a una estructura imida cuando se hace reaccionar con un agente de funcionalización tal como una poliamina. Por otra parte, un PIBSA de reacción eno (reacción de desplazamiento de hidrógeno 1,5) tiene una unión por enlace simple entre el grupo succínico y el polibuteno, y como tal permitirá la rotación y la apertura del grupo succínico (a ácido dicarboxílico) para permitir la formación de diamida en las condiciones correctas de energía (baja temperatura) y exceso de amina.

La cadena principal del hidrocarburo o polímero puede ser funcionalizada por unión aleatoria de los restos funcionales a lo largo de las cadenas del polímero por diversos métodos. Por ejemplo, el polímero, en disolución o en forma sólida, puede ser injertado con el reaccionante carboxílico monoinsaturado, descrito anteriormente, en

presencia de un iniciador de radicales libres. Cuando se realiza en disolución, el injerto tiene lugar a una temperatura elevada, en el intervalo de aproximadamente 100 a 260°C, preferiblemente 120 a 140°C. Preferiblemente, el injerto iniciado por radicales libres se llevaría a cabo en una disolución en aceite mineral lubricante que contendría, p.ej., 1 a 50 % en masa, preferiblemente 5 a 30 % en masa, de polímero en base a la disolución de aceite total inicial.

- 5 Los iniciadores de radicales libres que pueden usarse son peróxidos, hidroperóxidos y azocompuestos, preferiblemente los que tienen un punto de ebullición mayor que aproximadamente 100°C y se descomponen térmicamente dentro del intervalo de temperaturas del injerto para proporcionar radicales libres. Son representativos de estos iniciadores de radicales libres el azobutironitrilo, 2,5-dimetilhex-3-eno-2, peróxido de 5-bis-butilo terciario y peróxido de dicumeno. El iniciador, cuando se usa, se usa típicamente en una cantidad de entre 0,005% y 2% en peso en base al peso de la disolución de la mezcla de reacción. Típicamente, el material reaccionante carboxílico monoin saturado mencionado anteriormente y el iniciador de radicales libres se usan en un intervalo de relaciones de peso de aproximadamente 1,0:1 a 30:1, preferiblemente 3:1 a 6:1. El injerto se lleva a cabo preferiblemente en una atmósfera inerte, tal como bajo un manto de nitrógeno. El polímero injertado resultante se caracteriza por tener restos ácido carboxílico (o derivado) unidos aleatoriamente a lo largo de las cadenas del polímero: entendiéndose, por supuesto, que algunas de las cadenas del polímero permanecen sin injertar. El injerto por radicales libres descrito anteriormente puede usarse para los otros polímeros de hidrocarburos de la presente invención.

- 20 Para proporcionar la funcionalidad requerida, el reaccionante carboxílico monoin saturado, preferiblemente anhídrido maleico, se usará típicamente en una cantidad que varía de aproximadamente la cantidad equimolar a aproximadamente 100% en masa de exceso, preferiblemente 5 a 50 % en masa en exceso, en base a los moles de polímero o hidrocarburo. El reaccionante carboxílico monoin saturado en exceso sin reaccionar puede ser retirado del producto dispersante final, por ejemplo, por purificación, habitualmente a vacío, si se requiere.

#### Co-aditivos

- 25 La composición de aceite lubricante de la invención puede comprender además aditivos, diferentes de y adicionales a (A) y (B). Tales aditivos adicionales pueden incluir, por ejemplo, dispersantes sin ceniza, otros detergentes metálicos, agentes antidesgaste tales como dihidrocarbilditiofosfatos de cinc, antioxidantes y desemulsionantes.

Los siguientes ejemplos ilustran pero de ninguna manera limitan la invención.

#### Ejemplos

##### Componentes

Se usaron los siguientes compuestos:

- 30 Aceite de viscosidad lubricante

Un aceite base 600R del Grupo II de API, de Chevron

- (A) Detergentes (1) un alquilsalicilato de Ca 225BN (alquilo = C14-18).  
(2) un alquilsalicilato de Ca 350BN (alquilo = C14-18).

- 35 (B) Un conjunto de anhídridos succínicos de poliisobuteno ("PIBSA") derivados de un poliisobuteno y preparados por un procedimiento de cloro-(Diels-Alder). Las propiedades de cada PIBSA se muestran en la tabla en la sección Resultados más adelante.

- (C) Un dihidrocarbilditiofosfato de cinc a 0,5%.

Fueloil pesado 1S0-F-RMG 380

##### Lubricantes

- 40 Se mezclaron selecciones de los componentes anteriores con el aceite de viscosidad lubricante para dar un intervalo de lubricantes de motor marino de pistón tubular. Algunos de los lubricantes eran ejemplos de la invención; otros eran ejemplos de referencia para fines de comparación. Cada lubricante contenía la misma combinación de detergentes en (A) para dar un aceite lubricante con un TBN de 40 mg KOH/g y un PIBSA diferente a una tasa de tratamiento de 2-6 % en masa.

- 45 Ensayos

##### Dispersión de luz

Se evaluaron los lubricantes de ensayo en cuanto a dispersancia de asfaltenos usando dispersión de luz según el Método de Reflectancia de Haz Enfocado ("FBRM"), que predice la aglomeración de asfaltenos y por tanto la formación de "fangos negro".

El método de ensayo FBRM se describió en el 7<sup>th</sup> 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 el Conference Proceedings. Se describieron 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 el Congress Proceedings. En este último documento se describe que usando el método FBRM es posible obtener resultados cuantitativos para la dispersancia de asfaltenos que predicen el rendimiento para sistemas lubricantes basados en aceites base que contienen más que o menos que 90% de saturados, y más que o menos que 0,03% de azufre. Las predicciones del rendimiento relativo obtenidas a partir de FBRM fueron confirmadas por ensayos de motor en motores marinos diésel.

5 La sonda FBRM contiene cables de fibra óptica a través de los cuales viaja luz láser hasta alcanzar la punta de la sonda. En la punta, un elemento óptico enfoca la luz láser en un pequeño punto. El elemento óptico es rotado para que el haz enfocado barra un camino circular entre la ventana de la sonda y la muestra. Según fluyen las partículas pasando la ventana, interseccionan el camino del barrido, dando luz retrodispersada desde las partículas individuales.

15 El haz de luz láser de barrido viaja mucho más rápido que las partículas; esto significa que las partículas son en la práctica estacionarias. Según alcanza el haz enfocado un borde de la partícula, la cantidad de luz retrodispersada aumenta; la cantidad disminuirá cuando el haz enfocado alcance el otro borde de la partícula.

El instrumento mide el tiempo de la 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 acorde. Una longitud de acorde es una línea recta entre cualesquiera dos puntos en el borde de una partícula. Esto se representa como una distribución de longitudes de acorde, un gráfico de los números de longitudes de acorde (partículas) medidos como una función de las dimensiones de la longitud de acorde en micrómetros. Como las medidas se realizan en tiempo real, puede calcularse y rastreadse la estadística de una distribución. El FBRM mide típicamente decenas de miles de acordes por segundo, dando como resultado una distribución de número por longitud de acorde robusta. El método da una medida absoluta de la distribución de tamaños de partícula de las partículas de asfaltenos.

La Sonda de Reflectancia de Haz Enfocado (FBRM), modelo Lasentec D600L, fue suministrada por Mettler Toledo, Leicester, Reino Unido. El instrumento se usó en una configuración para dar una resolución de tamaños de partícula de 1 µm a 1 mm. Los datos de FBRM pueden presentarse de varias maneras. Estudios han sugerido que los recuentos medios por segundo pueden usarse como una determinación cuantitativa de la dispersancia de asfaltenos. Este valor es función tanto del tamaño medio como del nivel de aglomerado. En esta aplicación, la tasa de recuento media (sobre el intervalo de tamaños entero) se monitorizó usando un tiempo de medida de 1 segundo por muestra.

35 Las formulaciones lubricantes de ensayo se calentaron hasta 60°C y se agitaron a 400 rpm. Se introdujo una alícuota de fueloil pesado (16% en peso) en la formulación lubricante bajo agitación usando un agitador de cuatro cuchillas (a 400 rpm) y a 60°C. Esta mezcla se agitó durante una noche. Con la temperatura a 60°C, se insertó la sonda FBRM en la muestra. Se tomó un valor para los recuentos medios por segundo cuando la tasa de recuento hubo alcanzado un valor de equilibrio (típicamente después de 30 minutos de tiempo de equilibrado).

Resultados

40 Se generaron curvas de respuesta que mostraban el número de recuentos de partículas frente a la tasa de tratamiento del ingrediente activo del PIBSA. Los resultados se presentan como tasa de tratamiento del ingrediente activo requerida para entregar recuentos de partículas equivalentes a un aceite de referencia. Por tanto, los valores de tasa de tratamiento del ingrediente activo bajos indican un mejor rendimiento.

En la tabla a continuación, las propiedades mostradas (Relación de Succinación y  $M_n$ ) son del PIBSA usado en cada uno de los lubricantes de ensayo.

45 Tabla 1

Ejemplos	Procedimiento de maleación	Relación de Succinación	PIB $M_n$ / g mol <sup>-1</sup>	Tasa de tratamiento del ingrediente activo requerida para alcanzar un recuento normalizado = 1 / % en peso
Ejemplo Comparativo 1	Cloro	1,17	1.331	4,50
Ejemplo Comparativo 2	Cloro	1,19	950	4,93
Ejemplo Comparativo 3	Cloro	1,27	2.225	4,10

Ejemplo Comparativo 4	Cloro	1,31	1.600	4,70
Ejemplo 1	Cloro	1,41	1.331	2,58
Ejemplo 2	Cloro	1,62	1.331	3,10
Ejemplo 3	Cloro	1,64	950	1,60
Ejemplo 4	Cloro	1,88	950	1,70
Ejemplo 5	Cloro	1,91	1.331	1,83
Ejemplo 6	Cloro	2,06	950	2,09
Ejemplo 7	Cloro	2,17	2.225	2,67
Ejemplo 8	Cloro	2,20	2.225	2,44
Ejemplo 9	Cloro	2,67	950	2,41
Ejemplo 10	Cloro	3,10	1.331	2,01
Ejemplo 11	Cloro	3,94	950	2,35

La tabla muestra que se consiguen resultados mucho mejores a relaciones de succinación más altas, es decir, 1,41 a 3,94, como se indica debajo de la barra. Aunque se pueden conseguir buenos resultados a pesos moleculares de PIB (poliisobutileno) más altos, los PIBSAs preparados a partir de los mismos tienen viscosidades muy altas. Por lo tanto tienen que ser diluidos mucho más que PIBSAs de peso molecular de PIB más bajo. Se prefieren por lo tanto PIBSAs de  $M_n$  del PIB 1.331 y 950  $g\ mol^{-1}$ . Las relaciones de succinación muy altas o los pesos moleculares de polímero altos conducen a viscosidades altas; por lo tanto se prefiere un intervalo de  $M_n$  del PIB de 700-1.500  $g\ mol^{-1}$  y un intervalo de RS (relación de succinación) de 1,50-2,00, preferiblemente 1,70 o 1,65-2,00.

Se ha mostrado que los aditivos de anhídrido de la presente invención aumentan el rendimiento de los salicilatos para mejorar su dispersancia de asfaltenos. Convencionalmente, se usan dispersantes de tipo PIBSAPAM para dispersar contaminantes en los aceites lubricantes. Por lo tanto, se hizo una comparación con dos de tales dispersantes de tipo PIBSAPAM (véase la tabla a continuación). En combinación con salicilatos, puede verse que los dispersantes de tipo PIBSAPAM no pueden alcanzar un rendimiento equivalente a los aditivos de anhídrido, que alcanzan recuentos normalizados de "1" (es decir, rendimiento equivalente) a tasas de tratamiento del ingrediente activo mucho más bajas.

Ejemplo	Descripción	Tasa de tratamiento del ingrediente activo / % en peso	Recuentos normalizados
Ejemplo Comparativo 5	Peso molecular bajo, RS baja, cloro, dispersante de tipo PIBSAPAM	3	9,0
Ejemplo Comparativo 6	Peso molecular alto, RS baja, dispersante de tipo PIBSAPAM <sup>1</sup>	3,3	4,17

<sup>1</sup> Como se describe en los documentos US-A-3.219.666 (PIBSAPAM de bajo peso molecular) y US-A-6.127.321 (PIBSAPAM de alto peso molecular).

Los materiales de la invención no funcionan en ausencia de detergentes de salicilato para afectar a la dispersancia de asfaltenos. En la tabla a continuación, se ensayaron los dos PIBSAs en ausencia de salicilatos, y fueron incapaces de alcanzar un rendimiento equivalente para cualquiera de las combinaciones PIBSA/salicilato de la presente invención. Incluso a tasas de tratamiento significativamente aumentadas, no se observaron mejoras adicionales.

<b>Ejemplo</b>	<b>Material</b>	<b>RS</b>	<b>Tratamiento del ingrediente activo / % en peso</b>	<b>Recuentos normalizados</b>
Ejemplo Comparativo 7	PIBSA del Ejemplo 4	1,18	3,58	6,4
Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 2	1,62	3,78	7,16

Además, los PIBSAs sintetizados por una estrategia “eno térmica” fueron ineficaces comparados con los PIBSAs de la presente invención derivados de una estrategia de maleación por cloro o por radicales. Estos se ensayaron en combinación con salicilatos.

<b>Ejemplo</b>	<b>Procedimiento</b>	<b>RS</b>	<b>M<sub>n</sub> del PIB / g mol<sup>-1</sup></b>	<b>Tasa de tratamiento del ingrediente activo para alcanzar un recuento normalizado=1 / % en peso</b>
Ejemplo Comparativo 9	Térmico	1,18	450	4,72
Ejemplo Comparativo 10	Térmico	1,05	700	4,84
Ejemplo Comparativo 11	Térmico	1,05	950	4,8
Ejemplo Comparativo 12	Térmico	1,6	1.300	6,8

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular, para mejorar el manejo de los asfaltenos en el uso de la misma, en el funcionamiento de tal motor cuando es alimentado por un fueloil pesado, composición que comprende, o se prepara mezclando, un aceite de viscosidad lubricante y, en cantidades menores respectivas:
- (A) un sistema detergente de hidroxibenzoato sustituido con hidrocarbilo metálico sobrealcalinizado, y
- (B) un anhídrido de ácido succínico sustituido con hidrocarbilo, preparado preferiblemente usando procedimientos de funcionalización asistidos por halógenos o por radicales, donde la relación de grupos anhídrido succínico por resto hidrocarbilo sustituido está en el intervalo de 1,4 a 4, preferiblemente 1,4 a 3;
- 10 en donde el anhídrido (B) constituye al menos 0,1 a 10 % en masa, en base al ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante.
2. La composición de la reivindicación 1, donde, en (B), el grupo hidrocarbilo tiene un peso molecular medio numérico en el intervalo de 500 a 3.000.
- 15 3. La composición de la reivindicación 2, donde el peso molecular medio numérico está en el intervalo de 700 a 2.300, preferiblemente 800 a 1.500.
4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde, en (B), la relación está en el intervalo de 1,50 a 2,20, preferiblemente 1,50 a 2,00, más preferiblemente 1,60 a 2,00.
5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde, en (B), el grupo hidrocarbilo es un grupo polialqueno, tal como un grupo poliisobutileno.
- 20 6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde (B) se prepara por un procedimiento de maleación por cloro.
7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el aceite de viscosidad lubricante comprende un aceite base del Grupo II, III, IV o V.
- 25 8. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el aceite de viscosidad lubricante contiene 30, tal como 50, % en masa o más de un aceite base que contiene más que o igual a 90 % de saturados y menos que o igual a 0,03 % de azufre o una mezcla de los mismos.
9. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que tiene un TBN en el intervalo de 20 a 60, tal como 30 a 55.
- 30 10. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el sistema detergente (A) comprende un sistema detergente de alquilsalicilato de calcio.
11. La composición de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el anhídrido (B) constituye al menos 0,5 a 8,5, más preferiblemente 1 a 7, y lo más preferiblemente 1,5 a 5, % en masa, en base al ingrediente activo, de la composición de aceite lubricante.
- 35 12. Un método para hacer funcionar un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, que comprende:
- (i) alimentar el motor con un fueloil pesado; y
- (ii) lubricar el motor con una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 40 13. Un método para dispersar asfaltenos en la composición de aceite lubricante para motores marinos de pistón tubular durante su lubricación de las superficies de un motor marino de ignición por compresión de velocidad media y el funcionamiento del motor, que comprende:
- (i) proporcionar una composición como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;
- (ii) proporcionar la composición al motor;
- (iii) proporcionar fueloil pesado al motor; y
- (iv) producir la combustión del fueloil.
- 45 14. El uso del sistema detergente (A) como se define en la reivindicación 1 en combinación con el anhídrido (B) como se define en la reivindicación 1 en una composición de aceite lubricante de motores marinos de pistón tubular para un motor marino de ignición por compresión de velocidad media, para mejorar el manejo de asfaltenos durante

el funcionamiento del motor, alimentado por un fueloil pesado.

15. Un concentrado adecuado para mezclar en una composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende (A) y (B) como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 y 10.