

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 785**

51 Int. Cl.:

**C10M 143/00** (2006.01)

**C10M 165/00** (2006.01)

**C10M 169/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2014** **E 14157359 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019** **EP 2781587**

54 Título: **Lubricación de motor marino**

30 Prioridad:

**21.03.2013 EP 13160467**

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

**16.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SMYTHE, JOHN y**  
**GOBERDHAN, DHANESH**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 719 785 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 la lubricación de motores de combustión interna diésel marinos de dos tiempos y de cuatro tiempos, refiriéndose los primeros normalmente como motores de cruceta y los últimos como motores de pistón troncal. Los respectivos lubricantes para los mismos se conocen normalmente como lubricantes para cilindros de motores diésel marinos (MDCL, por sus siglas en inglés) y aceites para motores de pistón troncal (TPEO, por sus siglas en inglés).

**Antecedentes de la invención**

10 Los motores de cruceta son motores lentos con un intervalo de potencia de alto a muy alto. Incluyen dos partes lubricadas por separado: el conjunto pistón/cilindro lubricado con lubricación a pérdida total mediante un aceite altamente viscoso (un MDCL) y el cigüeñal lubricado con un lubricante menos viscoso, normalmente referido como un aceite del sistema.

15 Los motores de pistón troncal pueden usarse en aplicaciones marinas, de generación de energía y de tracción ferroviaria y presentan mayor velocidad que los motores de cruceta. Se usa un único lubricante (TPEO) para la lubricación del cárter y el cilindro. Todas las partes móviles principales del motor, es decir, los cojinetes principales y de cabeza de biela, el eje de levas y el mecanismo de válvulas, se lubrican mediante un sistema de circulación de bombeo. Las camisas de los cilindros se lubrican parcialmente mediante lubricación por inmersión y parcialmente mediante aceite de los sistemas de circulación que encuentra su camino a la pared del cilindro a través de orificios en la falda del pistón por la biela y el muñón del pistón.

20 Se sabe en la técnica incluir aceite pesado refinado en los MDCL y los TPEO, siendo el aceite pesado refinado un aceite de alta viscosidad que es altamente refinado y desparafinado y que se produce a partir de *stocks* residuales o residuos de destilación. Puede tener, por ejemplo, una viscosidad cinemática a 100 °C mayor que 25 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, normalmente mayor que 30 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, tal como un producto desasfaltado, extraído con disolventes, a partir de residuo de la destilación al vacío que tiene, en general, una viscosidad cinemática a 100 °C de 28 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> a 36 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

25 El aceite pesado refinado es, sin embargo, caro y la técnica describe maneras de reemplazarlo. El documento WO 99/64543 describe los MDCL formulados sin aceite pesado refinado y el documento US 2008/0287329 describe un TPEO que contiene poco aceite pesado refinado o nada. Los dos usan poliisobutileno («PIB») miscible en aceite, líquido.

30 Un problema con el MDCL y el TPEO exentos de aceite pesado refinado es que dan lugar a gastos por evaporación (es decir, consumo y evaporación de aceite de lubricación). Como se discutió en el documento US 2008/0287329, la degradación de poliisobutileno conduce a la formación de productos volátiles que escapan del motor, que da como resultado consumo de aceite lubricante.

35 El objeto de la invención es resolver los problemas de la técnica anterior. En particular, un objeto de la presente invención es reducir el consumo de aceite de lubricación.

**Sumario de la invención**

Ahora se sabe que el uso de polímeros tipo estrella (tales como un copolímero de estireno-dieno amorfo) o copolímeros olefínicos (tales como un copolímero de etileno-propileno) dispersados en un aceite diluyente pesado en un MDCL o un TPEO permite que se resuelva el problema anterior.

40 Así, la presente invención proporciona el uso de un modificador (B) de la viscosidad como se define en la serie de reivindicaciones adjuntas.

En esta memoria descriptiva, los siguientes vocablos y expresiones, en caso de uso, tienen los significados atribuidos a continuación:

«ingredientes activos» o «(i. a.)» se refiere a material aditivo que no es diluyente o disolvente;

45 «que comprende» o cualquier vocablo análogo especifica la presencia de elementos, etapas o números enteros o componentes, indicados, pero no excluye la presencia o adición de otro u otros elementos, etapas, números enteros, componentes o grupos más de los mismos; las expresiones «consiste en» o «consiste esencialmente en» o análogos pueden abarcarse en «comprende» o análogos, en donde «consiste esencialmente en» permite la inclusión de sustancias que no afectan de manera material a las características de la composición a que se aplica;

50 «cantidad principal» significa un 40 % o 50 % en masa o más de una composición, preferiblemente un 60 % en masa o más, incluso más preferiblemente un 70 % en masa o más;

«cantidad minoritaria» significa menos de un 50 % en masa de una composición, preferiblemente menos de un 40 % en masa, incluso más preferiblemente menos de un 30 % en masa;

«TBN (en inglés)» significa número base total cuando se mide de acuerdo con ASTM D2896.

Además en esta memoria descriptiva, en caso de uso:

5 «contenido de calcio» es cuando se mide de acuerdo con ASTM 4951;

«contenido de fósforo» es cuando se mide de acuerdo con ASTM D5185;

«contenido de cenizas sulfatadas» es cuando se mide de acuerdo con ASTM D874;

«contenido de azufre» es cuando se mide de acuerdo con ASTM D2622;

«KV100» significa viscosidad cinemática a 100 °C cuando se mide de acuerdo con ASTM D445.

10 También, se entenderá que varios componentes usados, esenciales así como óptimos y habituales, pueden reaccionar en condiciones de formulación, almacenamiento o uso y que la invención también proporciona el producto obtenible u obtenido como resultado de tal reacción.

Además, se entenderá que cualquier cantidad superior e inferior, intervalo y límites de proporción expuestos en la presente memoria pueden combinarse independientemente.

## 15 Descripción detallada de la invención

Los elementos de la invención se discutirán ahora con más detalle a continuación.

Aceite de viscosidad lubricante

La composición lubricante contiene una proporción principal de un aceite de viscosidad lubricante. Dichos aceites de lubricación pueden presentar una viscosidad variable desde aceites minerales destilados ligeros a aceites de lubricación pesados. En general, la viscosidad del aceite varía de 2 mm<sup>2</sup>/s a 40 mm<sup>2</sup>/s, tal como de 3 mm<sup>2</sup>/s a 15 mm<sup>2</sup>/s, cuando se mide a 100 °C y un índice de viscosidad de 80 a 100, tal como de 90 a 95. El aceite de lubricación puede comprender más de un 60 %, típicamente más de un 70 %, en masa, de la composición.

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

30 Los aceites de lubricación sintéticos incluyen aceites hidrocarbonados y aceites hidrocarbonados halosustituidos 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)); alquibencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados) y difenil éteres alquilados y sulfuros de difenilo alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

35 Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileo y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites de lubricación sintéticos conocidos. Estos se ilustran por polímeros de polioxilalquileo preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno y los alquil y aril éteres de polímeros de polioxilalquileo (por ejemplo, metil-poliisopropilenglicol éter, que tiene un peso molecular de 1000, o difenil éter de polietilenglicol, que tiene un peso molecular de 1000 a 1500) y ésteres mono- y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> mixtos y diéster de oxoácido C<sub>13</sub> de tetraetilenglicol.

40 Otra clase adecuada de aceites de lubricación sintéticos comprende los ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenisuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero de ácido linoleico, ácido malónico, ácidos alquilmalónicos, ácidos alquilmalónicos) con diversos alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, etilenglicol, monoéter de dietilenglicol, propilenglicol). 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 didécilo, sebacato de dieicosilo, el diéster 2-etilhexílico de dímero de ácido linoleico y el éster complejo formado por reacción de un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico.

50 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, trimetilopropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol.

5 Los aceites a base de silicona tales como los aceites de polialquil-, poliaril-, polialcoxi- o poliariloxisilicona y los aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; dichos aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-terc-butil-fenilo), hexa-(4-metil-2-etilhexil)disiloxano, poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites de lubricación sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico de ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

10 Pueden usarse en la presente invención aceites no refinados, refinados y refinados de nuevo. Los aceites no refinados son aquellos obtenidos directamente de una fuente natural o sintética sin más tratamiento de purificación. 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 esterificación y usado sin más tratamiento son aceites no refinados.

La publicación del Instituto Americano del Petróleo (API, por sus siglas en inglés) «Engine Oil Licensing and Certification System», Departamento de Servicios Industriales, cuarta edición, diciembre de 1996, adenda 1, diciembre de 1998, clasifica los *stocks* de base como sigue:

15 a) los *stocks* de base del grupo I contienen menos de un 90 por ciento de saturados y/o más de un 0.03 por ciento de azufre y presentan un índice de viscosidad mayor que 80, o igual a 80, y menor que 120, usando los métodos de ensayo especificados en la tabla E-1.

20 b) los *stocks* de base del grupo II contienen más de 90, o igual a 90, por ciento, de saturados y menos de 0.03, o igual a 0.03, por ciento, de azufre y presentan un índice de viscosidad mayor que 80, o igual a 80, y menor que 120, usando los métodos de ensayo especificados en la tabla E-1.

c) los *stocks* de base del grupo III contienen más de 90, o igual a 90, por ciento, de saturados y menos de 0.03, o igual a 0.03, por ciento, de azufre y presentan un índice de viscosidad mayor que 120, o igual a 120, usando los métodos de ensayo especificados en la tabla E-1.

d) los *stocks* de base del grupo IV son polialfaolefinas (PAO).

25 e) los *stocks* de base del grupo V incluyen todos los demás *stocks* de base no incluidos en el grupo I, II, III o IV.

Los métodos analíticos para *stocks* de base se tabulan a continuación:

Propiedad	Método de ensayo
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

30 La presente invención abarca preferiblemente los aceites anteriores que contienen más de un 90 %, o igual a un 90 %, de saturados y menos de un 0.03 %, o igual a 0.03 %, de azufre como aceite de viscosidad lubricante, por ejemplo el grupo II, III, IV o V. También incluyen *stocks* de base derivados de hidrocarburos sintetizados por el procedimiento de Fischer-Tropsch. En el procedimiento de Fischer-Tropsch, el gas de síntesis que contiene monóxido de carbono e hidrógeno (o «gas sintético») primero se genera y después se convierte en hidrocarburos usando un catalizador de Fischer-Tropsch. Estos hidrocarburos requieren típicamente más tratamiento para que sean útiles como aceite de base. Por ejemplo, por métodos conocidos en la técnica, pueden hidroisomerizarse; hidrocraquearse e hidroisomerizarse; desparafinarse o hidroisomerizarse y desparafinarse. El gas sintético puede prepararse, por ejemplo, a partir de gas tal como gas natural u otros hidrocarburos gaseosos por reformado con vapor, cuando el *stock* de base puede referirse como aceite de base de gas a líquido («GTL», en inglés) o de gasificación de biomasa, cuando el *stock* de base puede referirse como aceite de base de biomasa a líquido («BTL» o «BMTL», en inglés) o de gasificación de carbón, cuando el *stock* de base puede referirse como aceite de base de carbón a líquido («CTL», en inglés).

40 Preferiblemente, el aceite de viscosidad lubricante en esta invención contiene un 50 % en masa o más de dichos *stocks* de base. Puede contener un 60 %, tal como un 70 %, 80 % o 90 % en masa o más de dicho *stock* de base o

una mezcla del mismo. El aceite de viscosidad lubricante puede ser sustancialmente todo ese *stock* de base o una mezcla del mismo.

Lubricante de cilindro diésel marino («MDCL»)

5 Un MDCL puede emplear de 10 % a 35 %, preferiblemente de 13 % a 30 %, lo más preferiblemente de 16 % a 24 %, en masa, de un producto de concentración o paquete de aditivos, siendo el resto *stock* de base. Preferiblemente incluye al menos un 50 %, más preferiblemente al menos un 60 %, incluso más preferiblemente al menos un 70 %, en masa, de aceite de viscosidad lubricante basado en la masa total de MDCL. Preferiblemente, el MDCL tiene un TBN composicional (usando ASTM D2896) de 10 a 100, tal como de 40 a 100, preferiblemente de 60 a 90, más preferiblemente de 70 a 80.

10 Los siguientes pueden mencionarse como ejemplos de proporciones típicas de aditivos en un MDCL.

Aditivo	% en masa i. a. (Amplio)	% en masa i. a. (Preferido)
detergente(s)	1-20	3-15
dispersante(s)	0.5-5	1-3
agente(s) antidesgaste	0.1-1.5	0.5-1.3
dispersante punto de fluidez	0.03-1.15	0.05-0.1
<i>Stock</i> de base	equilibrio	equilibrio

Aceite para motores de pistón troncal («TPEO»)

15 Un TPEO puede emplear de 7 % a 35 %, preferiblemente de 10 % a 28 %, más preferiblemente de 12 % a 24 %, en masa, de un producto de concentración o paquete de aditivos, siendo el resto *stock* de base. Preferiblemente, el TPEO presenta un TBN composicional (usando D2896) de 25 a 60, tal como de 25 a 55.

Las siguientes pueden mencionarse como proporciones típicas de aditivos en un TPEO.

Aditivo	% en masa i. a. (Amplio)	% en masa i. a. (Preferido)
detergente(s)	0.5-12	2-8
dispersante(s)	0.5-5	1-3
agente(s) antidesgaste	0.1-1.5	0.5-1.3
inhibidor de la oxidación	0.2-2	0.5-1.5
inhibidor de herrumbre	0.03-0.15	0.05-0.1
dispersante punto de fluidez	0.03-1.15	0.05-0.1
<i>Stock</i> de base	equilibrio	equilibrio

Aditivos (A)

Se proporciona a continuación una descripción más detallada de componentes aditivos.

20 Detergentes

Un detergente es un aditivo que reduce la formación de depósitos, por ejemplo, depósitos de barnices y lacas a alta

temperatura, en motores; tiene propiedades de neutralización de ácidos y puede mantener sólidos finamente divididos en suspensión. Se basa en «jabones» metálicos, que son sales metálicas de compuestos orgánicos ácidos, a veces referidos como tensioactivos.

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

- 10 El detergente es preferiblemente un aditivo de metal alcalino o de metal alcalinotérreo tal como una sal de calcio, magnesio, sodio o bario, soluble en aceite o dispersible en aceite, con exceso de base, de un tensioactivo seleccionado de: fenol, ácido sulfónico, ácido carboxílico, ácido salicílico y ácido nafténico, en donde se proporciona el exceso de base mediante una sal insoluble en aceite del metal, por ejemplo carbonato, carbonato básico, acetato, formiato, hidróxido u oxalato, que se estabiliza mediante la sal soluble en aceite del tensioactivo. El metal de la sal de tensioactivo soluble en aceite puede ser el mismo o diferente del metal de la sal insoluble en aceite. Preferiblemente, el metal, sea el metal de la sal soluble en aceite o insoluble en aceite, es el calcio.

- 15 El TBN del detergente puede ser bajo, es decir, menor que 50 mg KOH/g, medio, es decir, de 50 mg KOH/g a 150 mg KOH/g, o alto, es decir, más de 150 mg KOH/g, cuando se determina por ASTM D2896. Preferiblemente, el TBN es medio o alto, es decir, mayor que 50 TBN. Más preferiblemente, el TBN es al menos 60, más preferiblemente al menos 100, más preferiblemente al menos 150 y hasta 500, tal como hasta 350 mg KOH/g, cuando se determina por ASTM D2896.

#### 20 Antioxidantes

- La composición lubricante de motor diésel de pistón troncal puede incluir al menos un antioxidante. El antioxidante puede ser amínico o fenólico. Como ejemplos de aminas se pueden mencionar aminas aromáticas secundarias tales como diarilaminas, por ejemplo difenilaminas, en donde cada grupo fenilo es alquilsustituido con un grupo alquilo que tiene de 4 a 9 átomos de carbono. Como ejemplos de antioxidantes se pueden mencionar fenoles impedidos, incluyendo monofenoles y bisfenoles.

- Preferiblemente, el antioxidante, si hay, se proporciona en la composición en una cantidad de hasta un 3 % en masa, basado en la cantidad total de la composición lubricante.

Pueden proporcionarse otros aditivos tales como depresores del punto de fluidez, antiespumantes, inhibidores de la herrumbre de metales, depresores del punto de fluidez y/o desemulsionantes, si es necesario.

- 30 Los términos «soluble en aceite» o «dispersable en aceite» como se usa en la presente memoria no indican necesariamente que los compuestos o aditivos sean solubles, disolubles, miscibles o capaces de suspenderse en el aceite en todas las proporciones. Estos significan, sin embargo, que son, por ejemplo, solubles o dispersibles de manera estable en aceite en una extensión suficiente para ejercer el efecto deseado en el entorno en que se emplea el aceite. Por otra parte, la incorporación adicional de otros aditivos también puede permitir la incorporación de niveles superiores de un aditivo particular, si se desea.

- 35 Las composiciones lubricantes comprenden componentes individuales definidos (es decir, separados) que pueden permanecer o no igual químicamente antes y después de la mezcla.

- 40 Puede ser deseable, aunque no esencial, preparar uno o más paquetes de aditivos o productos de concentración que comprendan los aditivos, con lo cual los aditivos puede añadirse de manera simultánea al aceite de viscosidad lubricante para formar la composición de aceite de lubricación. La disolución del paquete o de los paquetes de aditivos puede facilitarse mediante disolventes y mediante mezcla acompañada de calentamiento suave, pero esto no es esencial. El paquete o los paquetes de aditivos se formularán típicamente para que contengan el aditivos o los aditivos en cantidades apropiadas para proporcionar la concentración deseada y/o para llevar a cabo la función deseada en la formulación final cuando se combine(n) el (los) paquete(s) de aditivos con una cantidad predeterminada de lubricante de base.

- 45 Así, los aditivos pueden mezclarse con cantidades pequeñas de aceite de base u otros disolventes compatibles con otros aditivos deseables para formar paquetes de aditivos que contengan ingredientes activos en una cantidad, basado en el paquete de aditivos, de, 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 de base.

- 50 Las formulaciones finales pueden contener típicamente de aproximadamente 5 % a 40 %, en masa, de paquete(s) de aditivos, siendo el resto aceite de base.

#### Modificador de la viscosidad (B)

En esta invención, como se indicó anteriormente, se proporciona un modificador (B) de la viscosidad adicionalmente en la forma de (i) un denominado polímero tipo estrella o (ii) un copolímero olefínico. Su concentración en la

composición puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 0.01 % a 40 %, en masa.

(i) Polímeros tipo estrella

Estos son polímeros que comprenden un núcleo y una pluralidad de ramas poliméricas que se extienden desde el núcleo. Dichos polímeros se conocen como polímeros con forma de estrella (o polímeros tipo estrella o radiales).

5 Ejemplos de intervalos de (B) en la composición incluyen de 0.1 % a 6 %, de 0.1 % a 5 %, de 0.1 % a 4 %, de 0.1 % a 3 %, en masa, y un límite inferior de un 1 % en masa.

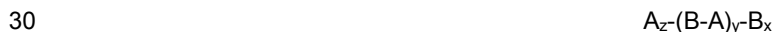
10 El modificador de la viscosidad puede comprender al menos un polímero con forma de estrella, al menos parcialmente hidrogenado, derivable, al menos en parte, de la polimerización de uno o más monómeros de dienos conjugados como se define en la presente memoria. Convenientemente, el polímero con forma de estrella incluye múltiples ramas que se extienden desde un núcleo central; derivándose las ramas de la polimerización de uno o más monómeros de dienos conjugados como se definió anteriormente y de manera opcional un monómero de hidrocarburo aromático vinílico como se definió anteriormente.

15 Las ramas del polímero tipo estrella pueden ser un homopolímero derivado esencialmente de la polimerización de un único monómero de dieno conjugado como se define en la presente memoria, tal como isopreno o 1,3-butadieno, en particular isopreno.

20 Alternativamente, las ramas del polímero tipo estrella pueden ser un copolímero derivado esencialmente de la polimerización de dos o más monómeros de dienos conjugados como se define en la presente memoria, tal como un copolímero de isopreno y 1,3-butadieno, o un copolímero derivado esencialmente de la polimerización de uno o más monómeros de dienos conjugados como se define en la presente memoria y un monómero de hidrocarburo aromático vinílico como se define en la presente memoria, tal como un copolímero de isopreno-estireno, un copolímero de butadieno-estireno o un copolímero de isopreno-butadieno-estireno.

25 Como se usa en la presente memoria en relación con la composición de polímero, «derivado esencialmente» permite la inclusión de otras sustancias que no afectan de manera material a las características del polímero al que se aplica. Preferiblemente, «derivado esencialmente» significa el monómero especificado y los comonómeros, en el caso de un copolímero, están presentes en una cantidad de al menos un 90 %, más preferiblemente un 95 %, incluso más preferiblemente más de un 99 %, en masa, del polímero.

Las ramas del polímero tipo estrella también pueden ser un copolímero de bloque, preferiblemente un copolímero de bloque lineal, más preferiblemente un copolímero dibloque lineal, tal como uno representado por la siguiente fórmula general:



en donde:

A es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de hidrocarburo aromático vinílico,

B es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de dieno conjugado;

x y z son, independientemente, un número igual a 0 o 1 e

35 y es un número entero que oscila de 1 a aproximadamente 15.

Las ramas del polímero tipo estrella también pueden ser un copolímero de bloque lineal cónico tal como uno representado por la siguiente fórmula general:



en donde:

40 A es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de hidrocarburo aromático vinílico,

B es un bloque polimérico derivado predominantemente de monómero de dieno conjugado y

A/B es un segmento cónico derivado tanto de monómero de hidrocarburo aromático vinílico como de monómero diolefínico conjugado.

45 Preferiblemente, las ramas del polímero tipo estrella comprenden un copolímero de isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de estireno-isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de isopreno-estireno hidrogenado o un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado.

Lo más preferiblemente, las ramas del polímero tipo estrella comprenden un copolímero dibloque lineal como se define en la presente memoria. Preferiblemente, el copolímero dibloque lineal comprende al menos un bloque derivable predominantemente de un monómero de hidrocarburo aromático vinílico como se define en la presente memoria y al

menos un bloque derivable predominantemente de uno o más monómeros de dienos conjugados como se define en la presente memoria. Preferiblemente, el monómero de hidrocarburo aromático vinílico comprende estireno. Preferiblemente, uno o más monómeros de dienos conjugados comprenden isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos. Lo más preferiblemente, el copolímero dibloque lineal es al menos parcialmente hidrogenado.

- 5 Preferiblemente, al menos un bloque derivable predominantemente de un monómero de hidrocarburo aromático vinílico (por ejemplo, estireno) en el copolímero dibloque lineal está presente en una cantidad de hasta un 35 %, incluso más preferiblemente hasta un 25 %, lo más preferiblemente de 5 % a 25 %, en masa, basado en la masa total del copolímero dibloque lineal.

- 10 Preferiblemente, al menos un bloque derivable de predominantemente uno o más monómeros de dienos conjugados está presente en una cantidad mayor que un 65 %, incluso más preferiblemente mayor que un 75 %, o igual a 75 %, lo más preferiblemente de 75 % a 95 %, en masa, basado en la masa total del copolímero dibloque lineal.

- 15 Preferiblemente, el copolímero dibloque lineal comprende al menos un bloque de poliestireno y un bloque derivado de isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos. Los copolímeros dibloque lineales altamente preferidos comprenden copolímeros dibloque lineales que incluyen al menos un copolímero dibloque lineal seleccionado de copolímeros dibloque de estireno/isopreno hidrogenados, copolímeros dibloque de estireno/butadieno hidrogenados y copolímeros dibloque de estireno/isopreno-butadieno hidrogenados.

Preferiblemente, cuando el copolímero dibloque lineal comprende al menos un bloque de isopreno-butadieno el bloque deriva predominantemente de un 70 % a 90 %, en masa, de monómeros isopreno y un 30 % a 10 %, en masa, de monómeros 1,3-butadieno.

- 20 Las ramas del polímero tipo estrella comprenden típicamente un copolímero derivado de un 70 % a 90 %, en masa, de monómeros isopreno y de 30 % a 10 %, en masa, de monómeros 1,3-butadieno. Más preferiblemente, las ramas del polímero tipo estrella incluyen además un monómero de hidrocarburo aromático vinílico como se define en la presente memoria, en particular estireno. Un copolímero altamente preferido deriva de monómeros isopreno, monómeros 1,3-butadieno y un monómero de hidrocarburo aromático vinílico, especialmente estireno. El monómero de hidrocarburo aromático vinílico puede estar presente en una cantidad de hasta un 35 % en masa, preferiblemente hasta un 25 % en masa, basado en la masa total del copolímero.

Preferiblemente, las ramas del polímero tipo estrella se forman por polimerización aniónica para formar un polímero vivo. Se ha encontrado que la polimerización aniónica proporciona copolímeros que tienen una distribución de peso molecular estrecha ( $M_p/M_n$ ), tal como una distribución de peso molecular menor que aproximadamente 1.2

- 30 Como se sabe, y se describe, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. número 4,116,917, pueden prepararse polímeros vivos por polimerización en solución aniónica de una mezcla de monómeros de dienos conjugados en presencia de un hidrocarburo de metal alcalino o uno de metal alcalinotérreo, por ejemplo, naftaleno sódico, como iniciador aniónico. El iniciador preferido es litio o un hidrocarburo de monolitio. Los hidrocarburos de litio adecuados incluyen compuestos insaturados tales como alil-litio, metalil-litio; compuestos aromáticos tales como fenil-litio, los tolil-litios, los xilil-litios y los naftil-litios y, en particular, los alquil-litios tales como metil-litio, etil-litio, propil-litio, butil-litio, amil-litio, hexil-litio, 2-etilhexil-litio y n-hexadecil-litio. El iniciador preferido es butil secundario-litio. Puede(n) añadirse el (los) iniciador(es) a la mezcla de polimerización en dos o más fases, opcionalmente con monómero adicional. Los polímeros vivos son olefínicamente insaturados.

- 40 Los disolventes en que se forman los polímeros vivos son disolventes líquidos inertes, tales como hidrocarburos, por ejemplo, hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, 2-etilhexano, nonano, decano, ciclohexano, metilciclohexano o hidrocarburos aromáticos, por ejemplo, benceno, tolueno, etilbenceno, los xilenos, dietilbencenos, propilbencenos. Se prefiere el ciclohexano. También pueden usarse mezclas de hidrocarburos, por ejemplo, aceites de lubricación.

- 45 La temperatura a la que se conduce la polimerización puede variarse en un amplio intervalo, tal como de aproximadamente -50 °C a aproximadamente 150 °C, preferiblemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 80 °C. La reacción se realiza convenientemente en atmósfera inerte, tal como nitrógeno y puede realizarse opcionalmente a presión, por ejemplo, una presión de desde aproximadamente 0.05 MPa (0.5 bar) a aproximadamente 1 MPa (10 bar).

- 50 La concentración del iniciador usado para preparar el polímero vivo también puede variar en un amplio intervalo y se determina por el peso molecular deseado del polímero vivo.

- 55 Para formar el polímero tipo estrella, se hacen reaccionar los polímeros vivos formados por el procedimiento anterior en una etapa de reacción adicional, con un agente de acoplamiento de polialqueno. Los agentes de acoplamiento de polialqueno capaces de formar polímeros tipo estrella se conocen desde hace varios años y se describen, por ejemplo, en la Patente de EE. UU. número 3,985,830. Los agentes de acoplamiento de polialqueno son convencionalmente compuestos que tienen al menos dos grupos alqueno no conjugados. Dichos grupos se unen normalmente al mismo resto que retira electrones, por ejemplo, un núcleo aromático, o a un resto diferente. Dichos compuestos tienen la propiedad de que al menos los grupos alqueno son capaces de reaccionar de manera



independiente con diferentes polímeros vivos y, en este aspecto, son diferentes de los monómeros polimerizables de dienos conjugados convencionales tales como butadieno, isopreno, etc. Pueden usarse agentes de acoplamiento de polialqueno puros o de grado técnico. Dichos compuestos pueden ser alifáticos, aromáticos o heterocíclicos. Ejemplos de compuestos alifáticos incluyen los polivinil- y polialilacetileno, diacetilenos, fosfatos y fosfatos así como dimetacrilatos, por ejemplo dimetilacrilato de etileno. Ejemplos de compuestos heterocíclicos adecuados incluyen divinilpiridina y diviniltiofeno.

Los agentes de acoplamiento preferidos son compuestos aromáticos de polialqueno y los más preferidos son los compuestos aromáticos de polivinilo. Ejemplos de dichos compuestos incluyen aquellos compuestos aromáticos, por ejemplo benceno, tolueno, xileno, antraceno, naftaleno y durenio, que son sustituidos con al menos dos grupos alqueno, preferiblemente unidos directamente a los mismos. Ejemplos específicos incluyen los polivinilbencenos por ejemplo divinil-, trivinil- y tetraivinilbencenos; divinil-, trivinil- y tetraivinil-orto-, meta- y para-xilenos, divinilnaftaleno, diviniletilbenceno, divinilbifenilo, diisobutenilbenceno, diisopropenilbenceno y diisopropenilbifenilo. Los compuestos aromáticos preferidos son los representados por la fórmula  $A-(CH=CH_2)_x$  en donde A es un núcleo aromático opcionalmente sustituido y x es un número entero de al menos 2. El divinilbenceno, en particular meta-divinilbenceno, es el compuesto aromático más preferido. Puede usarse divinilbenceno puro o de grado técnico (que contiene otros monómeros por ejemplo estireno y etilestireno). Los agentes de acoplamiento pueden usarse en mezcla con pequeñas cantidades de monómeros añadidos que aumentan el tamaño del núcleo, por ejemplo, estireno o alquilestireno. En tal caso, el núcleo puede describirse como un núcleo de poli(agente de acoplamiento de dialqueno /compuesto aromático de monoalqueno), por ejemplo un núcleo de poli(divinilbenceno/compuesto aromático de monoalqueno).

El agente de acoplamiento de polialqueno debería añadirse al polímero vivo después de que la polimerización de los monómeros esté sustancialmente completada, es decir, debería añadirse el agente solo después de que se haya convertido sustancialmente todo el monómero en los polímeros vivos.

La cantidad de agente de acoplamiento de polialqueno añadida puede variar en un amplio intervalo, pero preferiblemente, se usan al menos 0.5 moles del agente de acoplamiento por mol de polímero vivo insaturado. Se prefieren cantidades de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 15 moles, preferiblemente de aproximadamente 1.5 a aproximadamente 5 moles por mol de polímero vivo. La cantidad, que puede añadirse en dos o más fases, es normalmente una cantidad suficiente para convertir al menos aproximadamente un 80 % en masa a 85 % en masa del polímero vivo en polímero en forma de estrella.

La reacción de acoplamiento puede llevarse a cabo en el mismo disolvente que la reacción de polimerización viva. La reacción de acoplamiento puede llevarse a cabo a temperaturas en un amplio intervalo, tal como de 0 °C a 150 °C, preferiblemente de aproximadamente 20 °C a aproximadamente 120 °C. Puede conducirse la reacción en atmósfera inerte, por ejemplo nitrógeno y a presión de desde aproximadamente 0.05 MPa (0.5 bar) a aproximadamente 1 MPa (10 bar).

Los polímeros tipo estrella así formados se caracterizan por un centro o núcleo denso de poli(agente de acoplamiento de polialqueno) reticulado y una serie de ramas de polímeros insaturados sustancialmente lineales que se extienden por fuera del núcleo. La serie de ramas puede variar considerablemente, pero es típicamente entre aproximadamente 4 y 25.

Los polímeros tipo estrella resultantes pueden hidrogenarse después usando cualquier medio adecuado. Puede usarse un catalizador de hidrogenación, por ejemplo, un compuesto de cobre o de molibdeno. Pueden usarse también catalizadores que contienen metales nobles, o los compuestos que contienen metal noble. Los catalizadores de hidrogenación preferidos contienen un metal no noble o un compuesto que contiene metal no noble del grupo VIII de la tabla periódica, es decir, hierro, cobalto y, en particular, níquel. Los ejemplos específicos de catalizadores de hidrogenación preferidos incluyen níquel Raney y níquel sobre kieselgur. Los catalizadores de hidrogenación adecuados en particular son los obtenidos haciendo a reaccionar compuestos de hidrocarbilo metálicos con compuestos orgánicos de uno cualquiera de los metales del grupo VIII, hierro, cobalto o níquel, conteniendo los últimos compuestos al menos un compuesto orgánico que se une al átomo metálico mediante un átomo de oxígeno como se describe, por ejemplo, en la patente del Reino Unido número 1,030,306. Se da preferencia a los catalizadores de hidrogenación obtenidos haciendo reaccionar un trialkilaluminio (por ejemplo, dietilaluminio (Al(Et)<sub>2</sub>) o triisobutilaluminio) con una sal de níquel de un ácido orgánico (por ejemplo diisopropilsalicilato de níquel, naftenato de níquel, 2-etilhexanoato de níquel, di-terc-butilbenzoato de níquel, sales de níquel de ácidos monocarboxílicos saturados obtenidos por reacción de olefinas que tienen de 4 a 20 átomos de carbono en la molécula con monóxido de carbono y agua en presencia de catalizadores ácidos) o con enolatos o fenolatos de níquel (por ejemplo, acetoniilacetato de níquel, la sal de níquel de butilacetofenona). Los catalizadores de hidrogenación adecuados serán conocidos para los expertos en la materia y no se pretende de ningún modo que la lista anterior sea exhaustiva.

La hidrogenación del polímero de tipo estrella se conduce convenientemente en solución, en un disolvente que es inerte durante la reacción de hidrogenación. Los hidrocarburos saturados y las mezclas de hidrocarburos saturados son adecuados. Ventajosamente, el disolvente de hidrogenación es el mismo que el disolvente en el que se conduce la polimerización. Convenientemente, al menos un 50 %, preferiblemente al menos un 70 %, más preferiblemente al menos un 90 %, lo más preferiblemente al menos un 95 %, en masa, de la insaturación olefínica original es hidrogenada.

El polímero de tipo estrella hidrogenado puede recuperarse después en forma sólida del disolvente en el que se hidrogena por cualquier medio conveniente, tal como por evaporación del disolvente. Alternativamente, puede añadirse aceite, por ejemplo aceite de lubricación, a la solución y retirar el disolvente de la mezcla así formada para proporcionar un producto de concentración. Los productos de concentración adecuados contienen desde aproximadamente un 3 % en masa a aproximadamente un 25 % en masa, preferiblemente de aproximadamente un 5 % en masa a aproximadamente un 15 % en masa, del mejorador del polímero tipo estrella VI hidrogenado.

Los polímeros tipo estrella útiles en la práctica de la presente invención pueden presentar un peso molecular promedio numérico de desde aproximadamente 10 000 a 700 000, preferiblemente de aproximadamente 30 000 a 500 000. El término «peso molecular promedio numérico», como se usa en la presente memoria, se refiere al peso promedio numérico cuando se mide de acuerdo con cromatografía de permeación en gel («GPC», en inglés) con un estándar de poliestireno, posterior a hidrogenación. Es importante observar que, cuando se determina el peso molecular promedio numérico de un polímero tipo estrella usando este método, el peso molecular promedio numérico calculado será menor que el peso molecular real debido a la estructura tridimensional del polímero de tipo estrella.

En una realización preferida, el polímero tipo estrella usado en la presente invención deriva de aproximadamente un 75 % a aproximadamente 90 %, en masa, de isopreno y aproximadamente un 10 % a aproximadamente 25 %, en masa, de butadieno y más de un 80 % en masa de las unidades butadieno son producto de adición-1,4 incorporado. En otra realización preferida, el polímero tipo estrella usado en la presente invención comprende unidades butadieno amorfas derivadas de aproximadamente un 30 % a aproximadamente 80 %, en masa, de incorporación-1,2 y de aproximadamente 20 % a aproximadamente 70 %, en masa, de incorporación-1,4 de butadieno. En otra realización preferida, el polímero tipo estrella deriva de isopreno, butadieno o una mezcla de los mismos y además contiene de aproximadamente un 5 % a aproximadamente 35 %, en masa, de unidades estireno.

Típicamente, el polímero tipo estrella tiene un índice de estabilidad al cizallamiento (SSI, en inglés) de desde aproximadamente un 1 % a 35 % (30 ciclos). Un ejemplo de un mejorador de polímero tipo estrella VI comercialmente disponible que tiene un SSI igual a 35, o menor, es Infineum SV200™, disponible en Infineum USA L. P. e Infineum UK Ltd. Otros ejemplos de mejorador de polímero tipo estrella VI comercialmente disponible que tiene un SSI igual a 35, o menor, incluyen Infineum SV250™, Infineum SV261™ e Infineum SV270™, también disponible en Infineum USA L. P. e Infineum UK Ltd.

Típicamente, el modificador de la viscosidad puede proporcionarse en una cantidad de desde 0.01 % a 20 %, preferiblemente de 1 % a 15 %, en masa, basado en la masa de la composición de aceite de lubricación.

Opcionalmente, uno o los dos tipos de modificadores de la viscosidad usados en la práctica de la invención pueden proporcionarse con grupos funcionales que contienen nitrógeno que imparten capacidades dispersantes al mejorador de VI. Una tendencia en la industria ha sido usar dichos mejoradores de VI «multifuncionales» en lubricantes para reemplazar parte del dispersante o todo. Pueden añadirse grupos funcionales que contengan nitrógeno a un mejorador de VI polimérico injertando un resto que contenga nitrógeno o hidroxilo, preferiblemente un resto que contenga nitrógeno, en la cadena principal polimérica del mejorador de VI (funcionalizante). Los procedimientos para el injerto de un resto que contenga nitrógeno en un polímero son conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, poner en contacto el polímero y el resto que contiene nitrógeno en presencia de un iniciador de radicales libres, neto, o en presencia de un disolvente. El iniciador de radicales libres puede generarse por cizallamiento (como en un extrusor) o calentamiento de un precursor de iniciador de radicales libres, tal como peróxido de hidrógeno.

La cantidad de monómero de injerto que contiene nitrógeno dependerá, en algún grado, de la naturaleza del sustrato polimérico y el nivel de dispersancia requerido del polímero injertado. Para impartir características de dispersancia de los copolímeros tanto de tipo estrella como lineales, la cantidad de monómero que contiene nitrógeno injertado es convenientemente entre aproximadamente 0.4 % y aproximadamente 2.2 %, en masa, preferiblemente de aproximadamente 0.5 % a aproximadamente 1.8 %, en masa, lo más preferiblemente de aproximadamente 0.6 % a aproximadamente 1.2 %, en masa, basado en el masa total de polímero injertado.

Los métodos para injertar monómero que contiene nitrógeno en las cadenas principales poliméricas, y los monómeros de injerto que contienen nitrógeno adecuados son conocidos y se describen por ejemplo, en la Patente de EE. UU. número 5,141,996, la Patente Internacional WO 98/13443, la Patente Internacional WO 99/21902, la Patente de EE. UU. número 4,146,489, la Patente de EE. UU. número 4,292,414 y la Patente de EE. UU. número 4,506,056. (véase también *J Polymer Science*, Parte A: «Polymer Chemistry», vol. 26, 1189-1198 (1988); *J Polymer Science*, «Polymer Letters», vol. 20, 481-486 (1982) y *J Polymer Science*, «Polymer Letters», vol. 21, 23-30 (1983), todos para Gaylord and Mehta y «Degradation and Cross-linking of Ethylene-Propylene Copolymer Rubber on Reaction with Maleic Anhydride and/or Peroxides»: *J. Applied Polymer Science*, vol. 33, 2549-2558 (1987) para Gaylord, Mehta y Mehta.

#### (ii) Copolímeros olefínicos

En esta invención pueden usarse copolímeros olefínicos (los OCP). Ejemplos de intervalos en la composición incluyen de 0.1 % a 6 %, de 0.1 % a 5 %, de 0.1 % a 4 %, en masa, y límites inferiores de 1 % o 2 % en masa.

Estos pueden ser copolímeros de dos o más monómeros de olefinas C<sub>2</sub> a C<sub>30</sub>, por ejemplo C<sub>2</sub> a C<sub>8</sub>, incluyendo tanto alfa-olefinas como olefinas internas, que pueden ser lineales o ramificadas, alifáticas, aromáticas, alquilaromáticas o

cicloalifáticas. Con frecuencia, son de etileno con olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>30</sub>, prefiriéndose en particular copolímeros de etileno y propileno. También pueden ser copolímeros de alfaolefinas C<sub>6</sub> y superiores y terpolímeros de estireno, por ejemplo con isopreno y/o butadieno y derivados hidrogenados de los mismos.

5 Los OCP preferidos son copolímeros de etileno que contienen de 15 % a 90 %, preferiblemente de 30 % a 80 %, en masa, de etileno y de 10 % a 85 %, preferiblemente de 20 % a 70 %, en masa, de una o más alfa-olefinas C<sub>3</sub> a C<sub>28</sub>, preferiblemente C<sub>3</sub> a C<sub>18</sub>, más preferiblemente C<sub>3</sub> a C<sub>8</sub>. Dicho OCP puede tener un grado de cristalinidad menor que 25 % en masa, cuando se determina por rayos x y calorimetría diferencial de barrido. Como se indicó anteriormente, los copolímeros de etileno y propileno son los más preferidos. Otras alfa-olefinas adecuadas en vez de propileno o  
10 junto con etileno y propileno para formar un terpolímero o tetrapolímero, por ejemplo, incluyen: 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno y alfa-olefinas de cadena ramificada tales como 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4-metilpenten-1, 4, 4-dimetil-1-penteno, 6-metilhepteno-1 y mezclas de los mismos.

También pueden incluirse terpolímeros y tetrapolímeros de etileno, dicha alfa-olefina C<sub>3</sub> a C<sub>28</sub> y una diolefina no conjugada o mezclas de dichas diolefinas. La diolefina no conjugada está presente, en general, como de 0.5 a 20, preferiblemente de 1 a 7, moles por ciento, de los moles totales de etileno y alfa-olefina.

15 Aceite diluyente

El modificador de la viscosidad se dispersa (por ejemplo, se disuelve) en un aceite diluyente de *stock* de base pesado. Como se indica, el último presenta una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 6 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> a 15 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>, preferiblemente de 7 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> a 14 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. Como ejemplos de concentraciones del modificador de la viscosidad en el  
20 aceite diluyente del *stock* de base pesado, pueden mencionarse los siguientes intervalos, en % en masa: de 0.05 a 5, tales como a 4, 3 o 2; de 0.01 a 5, 4, 3 o 2, preferiblemente de 0.01 a 2; más preferiblemente de 1 a 2 tales como de 1 a 1.5. La principal consideración es que la dispersión resultante tenga la misma viscosidad cinemática que la de un aceite de *stock* pesado refinado o que sean viscosidades similares.

### Ejemplos

La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos, pero no se limita a los mismos.

25 Formulaciones

Lubricantes de cilindros para motores diésel (los MDCL)

Cada MDCL comprendió un paquete de detergente de alquilsalicilato de calcio de índice de alcalinidad 18 y que contenía un 12.4 % en masa de Ca; 23 % en masa de un modificador de la viscosidad o, como comparación, de un  
30 aceite pesado refinado o poliisobutileno y un 55.6 % en masa de un aceite de viscosidad lubricante (un aceite del grupo I (XOM600)). Todos los MDCL tenían un TBN de aproximadamente 70. Las formulaciones detalladas se proporcionan en la tabla 1 a continuación.

Los modificadores de la viscosidad usados fueron:

- un polímero tipo estrella en la forma de un copolímero de estireno-dieno amorfo dispersado en un diluyente de aceite pesado o un diluyente de aceite ligero («estrella») y
- 35 • un copolímero olefínico en la forma de un copolímero de etileno-propileno amorfo dispersado en un diluyente de aceite pesado o un diluyente de aceite ligero («OCP»)

El aceite pesado refinado usado era un aceite pesado refinado del grupo I con una viscosidad cinemática a 100 °C mayor que 20 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>.

Aceites para motores de pistón troncal (los TPEO)

40 Cada TPEO comprendió un paquete de detergente de alquilsalicilato de calcio de índice de alcalinidad 5.8 y que contenía un 8.9 % en masa de Ca; un 7 % en masa de un modificador de la viscosidad o, como comparación, de un aceite pesado refinado o poliisobutileno y un 77.1 % en masa de un aceite de viscosidad lubricante (un aceite del grupo II (Chevron 600)). Todos los TPEO tenían un TBN de 40. Las formulaciones detalladas se proporcionan en la tabla 2 a continuación. Los modificadores de la viscosidad, el aceite pesado refinado y el poliisobutileno fueron los  
45 mismos que para los MDCL.

Ensayos y resultados

Se ensayaron las muestras de las formulaciones anteriores en cuanto a las propiedades de deposición de carbón usando el ensayo del panel de carbonización y para pérdida por evaporación usando los ensayos de volatilidad NOACK. Los ensayos se describen como sigue:

50

Ensayo del panel de carbonización

5 Los aceites de lubricación pueden degradarse en superficies de motores calientes y dejar depósitos que afecten al funcionamiento del motor; el ensayo del panel de carbonización simula las condiciones típicas y mide la tendencia de los aceites a formar esos depósitos. El aceite que se ensaya se salpica sobre una placa de metal calentada por giro de un dispositivo salpicador tipo peine de metal en un cárter que contiene el aceite. Al final del periodo de ensayo, se miden los depósitos.

Un resumen del método de ensayo es como sigue:

- se calientan 225 ml del aceite en un baño de aceite a 100 °C.
- 10 • se pone un panel de aluminio calentado encima del baño de aceite inclinado, mantenido a una temperatura de 320 °C.
- se salpica el aceite durante 15 segundos en este panel, seguido por ausencia de salpicadura durante 45 segundos.
- este ciclo de salpicadura intermitente se continúa durante 1 hora.
- Se pesa el panel y se calculan los depósitos en gramos (g).

15 Ensayo de volatilidad NOACK: determina la pérdida por evaporación de lubricantes en servicio a alta temperatura. Se conoce de otro modo como ASTM D-5800.

Tabla 1- Un MDCL incluyendo una cantidad principal de un aceite del grupo I (XOM600)

Ej.	Estrella (1.3 %) en diluyente que tiene Kv100 11.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Estrella (1.3 %) en diluyente que tiene Kv100 5.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	OCP (1.4 %) en diluyente que tiene Kv100 11.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	OCP (1.4 %) en diluyente que tiene Kv100 5.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Aceite pesado refinado	Poliisobutileno P. Mol. 950	Panel de carbon ización (g)	NOACK D5800 Pérdida por Evap. (% en masa)
1	√						0.0426	3.8
A		√					0.0736	6.6
2			√				0.0755	4.0
B				√			0.0509	6.7
C					√		0.0988	3.9
D						√	0.0452	4.4

20 La tabla 1 muestra que reemplazar el aceite pesado refinado con el polímero tipo estrella o copolímero olefínico reduce la cantidad de depósitos en el ensayo del panel de carbonización. La tabla 1 también muestra que el uso de un diluyente de mayor viscosidad para el polímero de tipo estrella y el copolímero olefínico reduce la pérdida por evaporación (es decir, el consumo de aceite lubricante) comparado con el uso de un diluyente de viscosidad inferior.

En las tablas, una marca indica presencia de un componente particular y un espacio en blanco indica ausencia.

Tabla 2- TPEO incluyendo una cantidad principal de un aceite del grupo II (Chevron 600)

Ej.	Estrella (1.3 %) en diluyente que tiene Kv100 12.16 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Estrella (1.3 %) en diluyente que tiene Kv100 5.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	OCP (1.4 %) en diluyente que tiene Kv100 12.16 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	OCP (1.4 %) en diluyente que tiene Kv100 5.21 mm <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	Aceite pesado refinado	Poliisobutileno (P. Mol. 950)	Panel de carbonización (g)	NOACK D5800 Pérdida por Evap. (% en masa)
3	√						0.0191	3.7
W		√					0.0188	4.1
4			√				0.0187	3.2
X				√			0.0166	3.9
Y					√		0.0310	3.1
Z						√	0.0193	3.4

5 La tabla 2 muestra que reemplazar el aceite pesado refinado con un polímero tipo estrella o un copolímero olefínico reduce la cantidad de depósitos en el ensayo del panel de carbonización. La tabla 2 también muestra que el uso de un diluyente de mayor viscosidad para el polímero tipo estrella y el copolímero olefínico reduce la pérdida por evaporación (es decir, el consumo de aceite lubricante) comparado con el uso de un diluyente de viscosidad inferior.

Los ejemplos 1 a 4 se encuentran en la invención. Los ejemplos A a D y W a Z son ejemplos comparativos.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. El uso de un modificador de la viscosidad (B), en un lubricante de cilindro diésel marino de TBN de 10 a 100 usando ASTM D2896 o un aceite de motor de pistón troncal que tiene un TBN de 25 a 60 usando ASTM D2896, para reducir el consumo de la composición de aceite lubricante resultante al tiempo que se mejoran las propiedades de deposición de carbón de dicha composición de aceite:
- en donde el modificador de la viscosidad (B) se usa en la forma de (i) un polímero que comprende un núcleo y una pluralidad de ramas poliméricas que se extienden de ahí o (ii) un copolímero olefínico, estando el modificador de la viscosidad (B) dispersado en un aceite diluyente que tiene una viscosidad cinemática a 100 °C en el intervalo de 6 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> a 15 mm<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>
- 10 y en donde el modificador de la viscosidad (B) se usa en una cantidad en el intervalo de 0.01 % a 40 %, en masa, de la composición de aceite de lubricación resultante, en donde dicha composición de aceite también comprende (A) uno o más aditivos en las respectivas cantidad minoritarias y contiene menos de un 0.5 % en masa de aceite pesado refinado.
- 15 2. El uso según la reivindicación 1, en donde la composición de aceite de lubricación resultante está completamente exenta de aceite pesado refinado.
3. El uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el modificador de la viscosidad (B) comprende el polímero (i), cuyas ramas comprenden un copolímero de isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de estireno-isopreno-butadieno hidrogenado, un copolímero de isopreno-estireno hidrogenado o un copolímero de butadieno-estireno hidrogenado, tal como un copolímero dibloque lineal.
- 20 4. El uso según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde el modificador de la viscosidad (B) comprende el copolímero olefínico (ii) como un copolímero de dos o más monómeros de olefinas C<sub>2</sub> - C<sub>30</sub>, tal como un copolímero de etileno con una olefina C<sub>3</sub> - C<sub>30</sub> tal como propileno.
5. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de aceite de lubricación resultante está en la forma de un lubricante de cilindro diésel marino.
- 25 6. El uso según la reivindicación 3, en donde la composición de aceite de lubricación resultante está en la forma de un lubricante de cilindro diésel marino.
7. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de aceite de lubricación resultante está en la forma de aceite para motor de pistón troncal.
- 30 8. El uso según la reivindicación 4, en donde la composición de aceite de lubricación resultante está en la forma de un aceite para motor de pistón troncal.