

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 014 968**

51 Int. Cl.:

**C10M 163/00** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2016** **PCT/EP2016/068477**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.02.2017** **WO17021426**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2016** **E 16745760 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2025** **EP 3331975**

54 Título: **Uso de una amina grasa para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor**

30 Prioridad:

**03.08.2015 FR 1557492**

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

**28.04.2025**

73 Titular/es:

**TOTALENERGIES ONETECH (100.00%)**  
**La Défense 6, 2 Place Jean Millier**  
**92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:

**DOYEN, VALÉRIE y**  
**CHALANCON, CÉLINE**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 3 014 968 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

Uso de una amina grasa para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor

La presente invención se refiere a la prevención y/o reducción de pérdidas de metal de las piezas de un motor, en particular de un motor marino. Más particularmente, la presente invención se refiere a la prevención y/o reducción de pérdidas de metal de las piezas de un motor marino debido a los contactos de estas piezas con un medio ácido.

La presente invención tiene por objeto el uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, en particular un motor marino.

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, en particular un motor marino, en el que dichas piezas se ponen en contacto con una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante.

La combustión de fueloil genera la formación de gases ácidos, en particular óxidos de azufre ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ). Estos gases ácidos forman parte, entre otras cosas, de los residuos de la combustión de fueloil; estos residuos están en contacto con el aceite lubricante y, por lo tanto, también están en contacto con las piezas del motor. Al entrar en contacto con la humedad presente en los gases de combustión y/o en el aceite lubricante, estos gases ácidos se hidrolizan a ácido sulfuroso ( $\text{HSO}_3$ ) o sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que a su vez están en contacto con las piezas del motor.

En el caso de los motores marinos, en particular los motores marinos de dos tiempos, los aceites lubricantes se clasifican en dos categorías: aceites de cilindros, por un lado, que aseguran la lubricación del conjunto pistón-cilindro, y los aceites del sistema, por otro lado, que aseguran la lubricación de todas las piezas móviles distintas de las del conjunto pistón-cilindro. Más concretamente, es dentro del conjunto pistón-cilindro donde los residuos de combustión que contienen gases ácidos están en contacto con el aceite lubricante.

Generalmente, la neutralización de estos ácidos se realiza por reacción con los sitios básicos incluidos en el lubricante. La capacidad de neutralización de un aceite se mide por su BN o *Base Number* en inglés (Número de base), que caracteriza su basicidad. Se mide según la norma ASTM D-2896 y se expresa como el equivalente en peso de hidróxido de potasio por gramo de aceite o mg de KOH/g de aceite. El BN es un criterio clásico que permite ajustar la basicidad de los aceites de cilindros al contenido de azufre del fueloil utilizado, con el fin de poder neutralizar todo el azufre contenido en el carburante, y susceptible de transformarse en ácido sulfúrico por combustión e hidrólisis.

Más específicamente, los aceites marinos disponibles en el mercado tienen un BN que varía de 5 a 130 mg de KOH/g de aceite. Esta basicidad la proporcionan en particular los detergentes que están sobrebasificados con sales metálicas insolubles, en particular carbonatos metálicos. Los detergentes, principalmente de tipo aniónico, son por ejemplo jabones metálicos de tipo salicilato, fenato, sulfonato, carboxilato, etc. que forman micelas donde las partículas de sales metálicas insolubles se mantienen en suspensión. Los detergentes sobrebasificados comunes tienen intrínsecamente un BN típicamente comprendido entre 150 y 700 mg de hidróxido de potasio por gramo de detergente.

Una parte del BN también lo pueden aportar detergentes no sobrebasificados o "neutros", con BN típicamente inferior a 150 mg de hidróxido de potasio por gramo de detergente.

Sin embargo, los autores de la invención han observado que, durante la combustión del fueloil, los detergentes neutros y/o sobrebasificados presentes en la composición lubricante se deterioran químicamente y por consiguiente forman cenizas, también llamadas residuos o depósitos que favorecen el ensuciamiento del motor, en particular del motor marino.

Con el fin de reducir la tasa de cenizas formadas durante la combustión del fueloil, los autores de la invención han sustituido una parte de los detergentes que aportan todo el BN de la composición lubricante por compuestos que aportan BN y forman pocas o no forman cenizas durante la combustión del fueloil. Por lo tanto, los autores de la invención han desarrollado composiciones lubricantes en las que una parte de los detergentes que aportan el BN de la composición lubricante se sustituyen por compuestos de amina.

La publicación internacional WO 2009/153453 describe una composición lubricante para cilindro que tiene un BN mayor o igual a 40 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante y que comprende un aceite base, un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos sobrebasificado por sales metálicas de carbonato, un detergente neutro y una amina grasa y/o un derivado de amina grasa soluble en el aceite que tiene un BN comprendido entre 150 y 600 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante.

La publicación internacional WO 2014/180843 describe una composición lubricante para cilindro que tiene un BN mayor o igual a 50 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante que comprende un aceite base, un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado por sales metálicas de carbonato, un detergente neutro y una mezcla de aminas grasas que tiene cuatro restos aminados.

El documento EP 2 486 113 describe un aceite lubricante para motor marino que comprende una monoamina, que comprende un aceite base, un detergente y una monoamina disustituida con un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que tiene de 1 a 50 átomos de carbono.

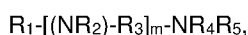
La publicación internacional WO 2011/042552 describe una composición lubricante para motores que comprende un aceite base, un detergente y una monoamina disustituida con un grupo hidrocarbonado que comprende de 1 a 50 átomos de carbono y con un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado que comprende de 1 a 50 átomos de carbono.

Siguiendo con sus investigaciones, los autores de la invención han descubierto sorprendentemente que los compuestos de amina, habitualmente utilizados para sustituir una parte del BN de la composición lubricante reduciendo al mismo tiempo la tasa de cenizas formadas durante la combustión del fueloil, permiten también prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, en particular de un motor marino, cuando éstas están en contacto con los ácidos resultantes de la combustión del fueloil.

Así, los autores de la invención observaron que el uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante,

seleccionándose la amina grasa entre:

- los compuestos de fórmula (I):



en la que,

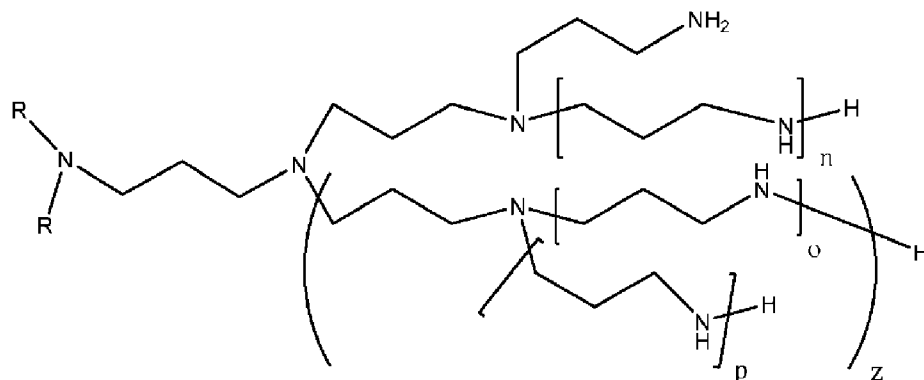
-  $R_1$  representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

-  $R_2$ ,  $R_4$  o  $R_5$  representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo  $(R_6-O)_q-H$  en el que  $R_6$  es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y  $q$  representa un número entero mayor o igual a 1,

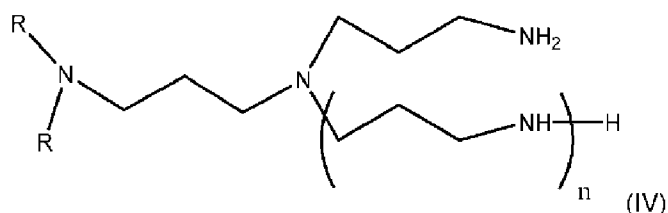
-  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

-  $m$  es un número entero comprendido entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3, o

- una mezcla de polialquilaminas grasas que comprende una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



(III),



(IV)

en las que

- R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

- n y z, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3, y

5 - cuando z es mayor que 0, o y p, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3,

comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados, o

- las mezclas de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV),

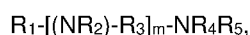
permiten prevenir y/o reducir la pérdida de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino.

10 Las aminas grasas de fórmula (I) incluidas en una composición lubricante se conocen como tales en las solicitudes WO 2009/153453 y WO 2014/180843 presentada por el solicitante. Los autores de la invención han descubierto ahora un nuevo uso para estas aminas grasas.

La presente solicitud describe el uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino.

15 seleccionándose la amina grasa entre:

- los compuestos de fórmula (I):



en la que,

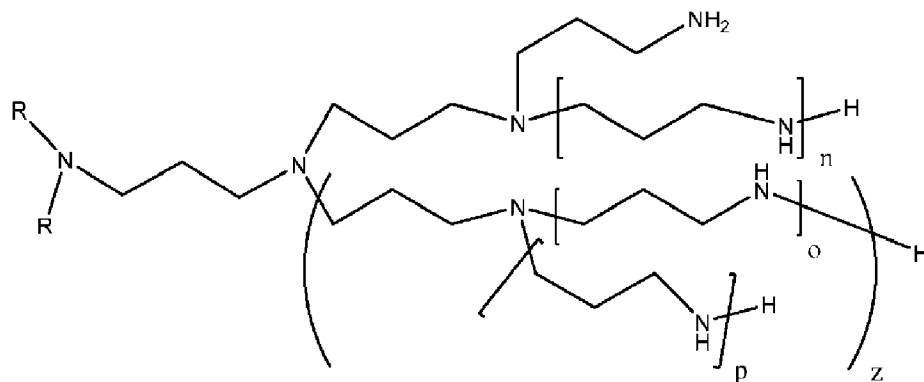
20 - R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 12 átomos de carbono, y opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, y que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno,

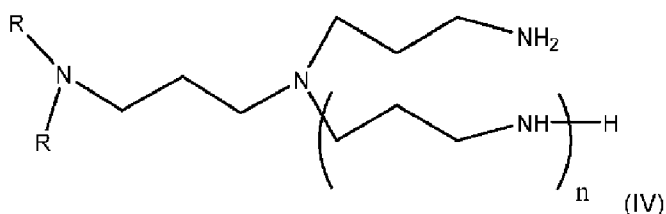
25 - R<sub>3</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende uno o varios átomos de carbono, y que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno, preferiblemente oxígeno,

- m es un número entero mayor o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3; o

30 - una mezcla de polialquilaminas de dialquilo grasas que comprende una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



(III),



en las que

- R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

5 - n y z representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3, y

- cuando z es mayor que 0, o y p representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3,

comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados; o

- una mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

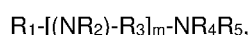
10 Sin estar limitado por la teoría, los autores de la invención han observado sorprendentemente que las aminas grasas según la invención no sólo permiten aportar BN orgánico a la composición lubricante mientras que no aportan nada o poca ceniza durante la combustión del fueloil, sino que también permiten prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, en particular en un motor marino, cuando éstas se ponen en contacto con los ácidos resultantes de la combustión del fueloil. Más concretamente, los autores de la invención han descubierto inesperadamente que  
15 estas aminas grasas solubles en una composición lubricante en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico permiten disminuir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas en contacto directo con dicha composición lubricante y el gran exceso de ácido sulfúrico. Esta limitación y/o reducción de las pérdidas de metal de las piezas se debe probablemente a la pasivación de toda o parte de la superficie de las piezas metálicas por dichas aminas grasas.

20 A los efectos de la invención, se entiende por "pérdidas de metal de las piezas de un motor" las pérdidas de metal resultantes del ataque de estas piezas por ácidos y no las pérdidas de metal generadas por la fricción de una pieza metálica contra otra.

La presente invención se refiere al uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para pasivar toda o parte de la superficie de piezas metálicas de un motor, preferiblemente un motor marino, y prevenir y/o reducir pérdidas de metal de dichas piezas metálicas.

25 la amina grasa se selecciona entre:

- Los compuestos de fórmula (I):



en la que,

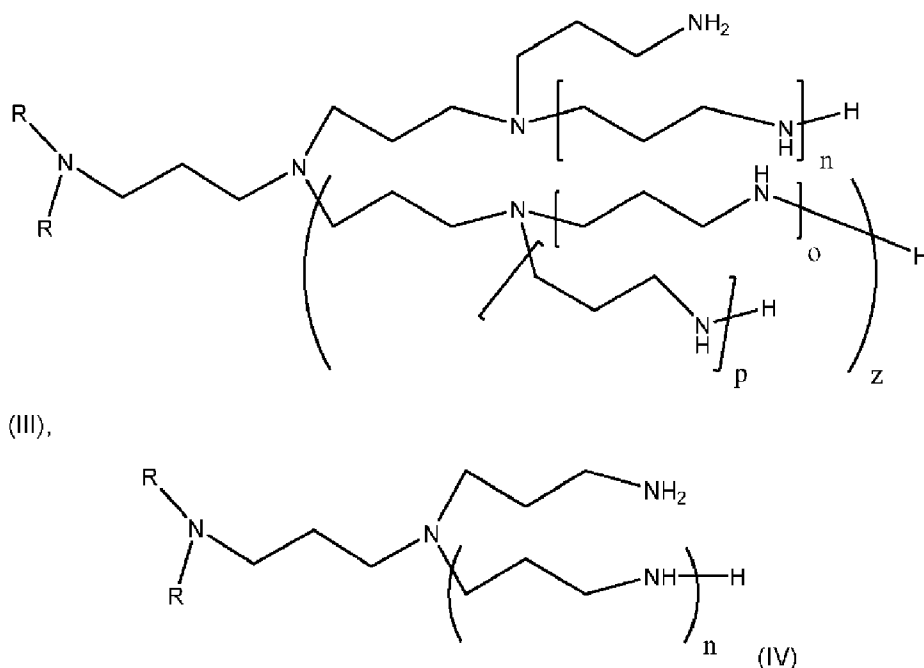
30 - R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y q representa un número entero mayor o igual a 1,

35 - R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

- m es un número entero comprendido entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3; o

- una mezcla de una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



en las que

- 5        - R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,
- n y z, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3, y
- cuando z es mayor que 0, o y p, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3,

10        dicho al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados; o

- una mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

Preferiblemente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

- 15        - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 22 átomos de carbono, y opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno, y/o
- 20        - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono, preferiblemente entre 14 y 22 átomos de carbono, más preferiblemente entre 16 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 2 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 6 átomos de carbono, más preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero mayor o igual a 1, preferiblemente comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente comprendido entre 1 y 4, y/o
- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

Más preferiblemente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

- 25        - m es igual a 1, 2 o 3,
- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno,
- 30        - R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 18 átomos de carbono,

- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

5 - m es igual a 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono, y opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno,

10 - R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 18 átomos de carbono,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno.

Más preferiblemente, cuando la amina grasa es también de fórmula (I):

- m es igual a 1, 2 o 3,

15 - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, más preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente comprendido entre 1 y 4,

20 - R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

Ventajosamente, cuando la amina grasa es también de fórmula (I):

- m es igual a 3,

25 - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero comprendido entre 1 y 4,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo.

30 Según una realización particular de la invención, la utilización de amina grasa de fórmulas (I), (III) y/o (IV) permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor marino, de dos tiempos o de cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.

35 Preferiblemente, la utilización de amina grasa de fórmulas (I), (III) y/o (IV) permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas en las partes calientes, en particular la zona de segmento-pistón-camisa (SPC), de un motor marino de dos tiempos o cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.

Preferiblemente, el fueloil tiene un contenido de azufre inferior a 3,5% en peso con respecto al peso total del fueloil.

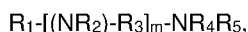
### Descripción detallada de la invención.

Amina grasa

40 Un objeto de la invención se refiere al uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino,

la amina grasa se selecciona entre:

- compuestos de fórmula (I):



en la que,

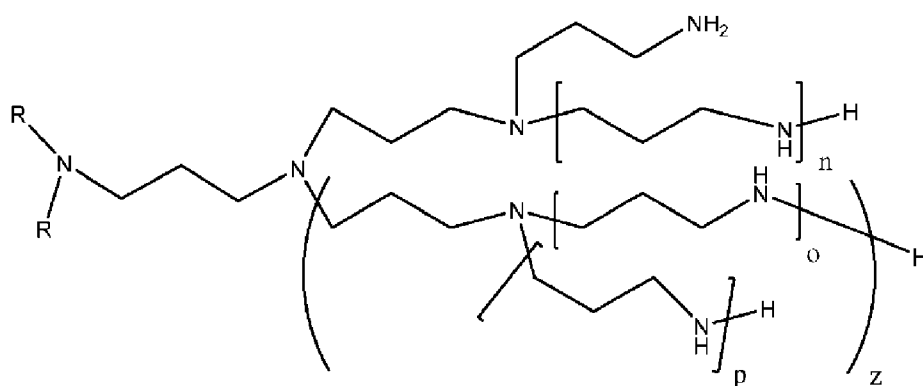
- R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

5 - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y q representa un número entero mayor o igual a 1,

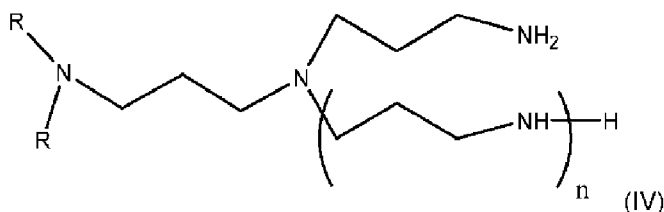
- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

10 - m es un número entero comprendido entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3; o

- una mezcla de polialquilaminas de dialquilo grasas que comprende una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



(III),



15

en las que

- R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

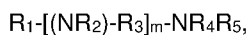
- n y z representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3, y

20 - cuando z es mayor que 0, o y p representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3,

comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados; o

- una mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

25 Preferiblemente, otro objeto de la invención se refiere al uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino, siendo la amina grasa de fórmula (I):



en la que,

30 - R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

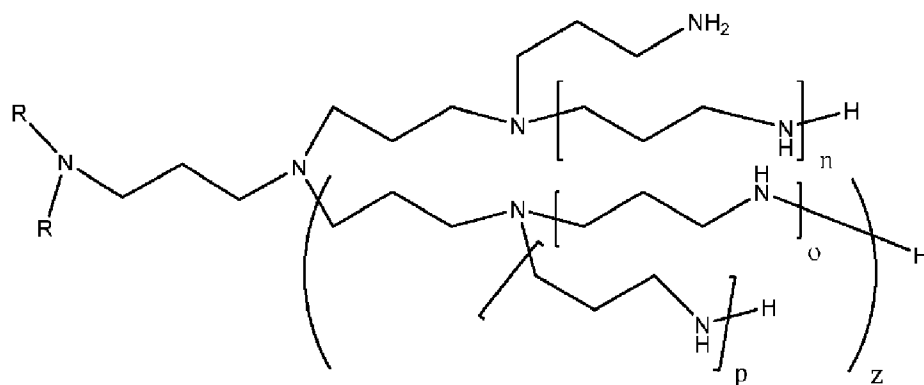


- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y q representa un número entero mayor o igual a 1,

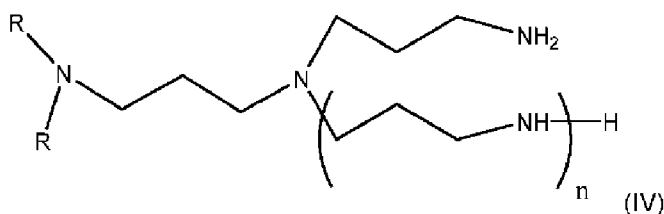
- 5 - R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

m es un número entero entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3.

- 10 Preferiblemente, otro objeto de la invención se refiere al uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino, siendo la amina grasa una mezcla de polialquilaminas grasas que comprende una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



(III),



(IV)

- 15 en las que

- R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

- n y z representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3, y

- cuando z es mayor que 0, o y p representan, independientemente entre sí, 0, 1, 2 o 3,

- 20 comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados.

Por "amina grasa" según la invención se entiende una amina de fórmula (I), (III) o (IV) que comprende uno o varios grupos hidrocarbonados, saturados o insaturados, lineales o ramificados, y que comprende opcionalmente al menos un heteroátomo seleccionado entre nitrógeno, azufre u oxígeno, preferiblemente oxígeno.

- 25 Por "varias aminas grasas" según la invención se entiende una mezcla de aminas grasas de las cuales al menos una amina grasa es de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

Preferiblemente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 22 átomos de carbono, y/o

- 30 - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono, preferiblemente entre 14 y 22 átomos de carbono, más preferiblemente entre 16 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero mayor o igual a

1, preferiblemente comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente comprendido entre 1 y 4, y/o

- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

Ventajosamente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

5 - m es igual a 1, 2 o 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

10 - R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 18 átomos de carbono,

- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno.

En particular, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

15 - m es igual a 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 18 átomos de carbono,

20 - R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno.

Ventajosamente, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

- m es igual a 1, 2 o 3,

25 - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, más preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente comprendido entre 1 y 4,

30 - R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

En particular, cuando la amina grasa es de fórmula (I):

- m es igual a 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

35 - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero comprendido entre 1 y 4,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo.

40 Generalmente, las aminas grasas de fórmula (I) según la invención se obtienen principalmente a partir de ácidos carboxílicos. Estos ácidos se deshidratan en presencia de amoniaco para dar nitrilos, y luego se someten a hidrogenación catalítica para conducir, en particular, a aminas grasas.

A los efectos de la invención, la amina grasa de fórmula (I) se obtiene a partir de al menos un ácido carboxílico, preferiblemente de al menos un ácido graso.

A los efectos de la invención, el grupo alquilo de la amina grasa de fórmula (I) tiene un número de átomos de carbono correspondiente al número de átomos de carbono de la cadena carbonada del ácido carboxílico, preferiblemente correspondiente al número de átomos de carbono de la cadena carbonada del ácido graso.

5 A los efectos de la invención, una misma amina grasa de fórmula (I) puede estar sustituida con varios grupos alquilo obtenidos a partir de varios ácidos carboxílicos, iguales o diferentes, preferiblemente obtenidos a partir de varios ácidos grasos, iguales o diferentes.

10 Según una realización particular de la invención, el grupo alquilo se obtiene a partir de un ácido graso seleccionado entre los ácidos caprílico, pelargónico, cáprico, undecilénico, láurico, tridecílico, mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, henicosoanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, lacerico, y sus derivados o ácidos grasos insaturados tales como los ácidos palmitoleico, oleico, erúcico, nervónico, linoleico,  $\alpha$ -linolénico,  $\gamma$ -linolénico, di-homo- $\gamma$ -linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico, docosahexaenoico, y sus derivados.

15 Preferiblemente, los ácidos grasos proceden de la hidrólisis de triglicéridos presentes en aceites vegetales y animales, tales como aceite de copra, palma, oliva, cacahuete, colza, girasol, soja, algodón, lino, sebo de vaca. Los aceites naturales pueden haber sido modificados genéticamente para aumentar su contenido de ciertos ácidos grasos, por ejemplo, el aceite de colza o de girasol oleicos.

En términos generales, la amina grasa de fórmula (I) según la invención se obtiene preferiblemente a partir de recursos naturales, vegetales o animales. Los tratamientos que permiten obtener aminas grasas a partir de aceites naturales pueden dar lugar a mezclas de poliaminas primarias, secundarias y terciarias.

20 Según una realización particular de la invención, cuando se utilizan varias aminas grasas de fórmula (I) para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, dichas aminas grasas forman una mezcla de aminas grasas que comprende, en proporciones variables, todos o una parte de los compuestos que responden a las siguientes fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic):



en las que,

-  $R_1$  representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

30 -  $R_2$ ,  $R_4$  o  $R_5$  representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo  $(R_6-O)_q-H$  en el que  $R_6$  es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y  $q$  representa un número entero mayor o igual a 1,

35 -  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

Las preferencias y ventajas de las definiciones para los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  de las aminas grasas de fórmulas (Ia), (Ib) y (Ic) son como se definen anteriormente para la amina grasa de fórmula (I) según la invención.

40 Según otra realización particular, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) está en una forma purificada, es decir que comprende mayoritariamente un solo tipo de amina de fórmula (Ia), (Ib) o (Ic), por ejemplo, mayoritariamente diaminas de fórmula (Ia), triaminas de fórmula (Ib) o también mayoritariamente tetraminas de fórmula (Ic). En particular, la mezcla de aminas grasas comprende principalmente tetraminas de fórmula (Ic).

Según una realización particular de la invención, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) comprende mayoritariamente:

- diaminas de fórmula (Ia), o

45 - triaminas de fórmula (Ib), o

- tetraminas de fórmula (Ic),

en la que, los grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  son como se definen anteriormente.

En otra realización de la invención, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) comprende mayoritariamente diaminas de fórmula (Ia) en la que:

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

5 - R<sub>2</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, más preferiblemente un grupo metilo.

10 Preferiblemente, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) comprende mayoritariamente diaminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]-NH<sub>2</sub> (IIa), triaminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (IIb), o tetraminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (IIc), en las que:

- R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub> representa al menos un grupo alquilo, saturado o insaturado, obtenido a partir de un ácido graso derivado de grasa de sebo, o aceite de soja, o aceite de coco, o aceite de girasol (oleico), y

15 - R<sub>3</sub> representa un grupo hidrocarburo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 2 átomos de carbono.

A los efectos de la invención, cuando R<sub>1</sub> o R<sub>2</sub> representa un grupo alquilo saturado, dicho alquilo saturado se obtiene a partir de un ácido graso saturado o a partir de un ácido graso insaturado que ha sufrido una hidrogenación, en particular de todos estos dobles enlaces.

20 Ventajosamente, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (IIc) se presenta en forma:

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 16 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono

25 - de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 18 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, y

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 20 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono.

30

En particular, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (IIc) se presenta en forma:

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 16 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono,

35

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende al menos 18 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, y

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende al menos 20 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono,

40

siendo la suma del contenido en peso de dichas aminas grasas de fórmula (IIc) superior a 90% con respecto al peso de dicha mezcla de aminas grasas.

45 Ventajosamente, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula R<sub>1</sub>-[(NR<sub>2</sub>)-R<sub>3</sub>]<sub>3</sub>-NH<sub>2</sub> (IIc) también se presenta en forma:

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 20 átomos de carbono; R<sub>2</sub> representa un átomo de hidrógeno; y R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono y

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 20 átomos de carbono;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno; y  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono.

5 En particular, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula  $R_1-[(NR_2)-R_3]_3-NH_2$  (IIc) se presenta en forma:

- de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 20 átomos de carbono;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno; y  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono,

10 - de al menos una amina grasa de fórmula (IIc) en la que  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado lineal o ramificado que comprende de 16 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 18 a 20 átomos de carbono;  $R_2$  representa un átomo de hidrógeno; y  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende de 2 a 6 átomos de carbono,

siendo la suma del contenido en peso de dichas aminas grasas de fórmula (IIc) superior a 90% con respecto al peso de dicha mezcla de aminas grasas.

15 Preferiblemente, la mezcla de aminas grasas de fórmula (I) no comprende aminas grasas distintas de las aminas grasas que responden a la fórmula (IIc).

Según una realización particular de la invención, cuando se utiliza una sola amina grasa de fórmula (I) para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, dicha amina grasa responde a una de las siguientes fórmulas:

- una diamina de fórmula (IIa), o

20 - una triamina de fórmula (IIb), o

- una tetramina de fórmula (IIc),

en la que,

-  $R_1$  representa un grupo hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 22 átomos de carbono,

25 -  $R_2$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado que comprende entre 14 y 22 átomos de carbono,

-  $R_3$  representa un grupo hidrocarbonado saturado, lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono.

En esta realización, la amina grasa de fórmula (I) es preferiblemente una tetramina de fórmula (IIc) en la que,

-  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 14 y 18 átomos de carbono,

30 -  $R_2$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado que comprende entre 14 y 18 átomos de carbono,

-  $R_3$  representa un grupo hidrocarbonado saturado, lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono.

En esta realización, la amina grasa de fórmula (I) es ventajosamente una tetramina de fórmula (IIc) en la que,

-  $R_1$  representa un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 16 y 18 átomos de carbono,

35 -  $R_2$  representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbonado saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 16 y 18 átomos de carbono,

-  $R_3$  representa un grupo etilo o propilo.

Preferiblemente, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), las mezclas de polialquilaminas comprenden al menos 5% en peso de compuestos que tienen una estructura lineal pura, dado que estos compuestos han mostrado tener un perfil de viscosidad aceptable.

40 Según una realización, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), las mezclas de polialquilaminas comprenden al menos 4% en masa (% en m/m), preferiblemente al menos 5% en m/m, preferiblemente al menos 6% en m/m, preferiblemente más de 7% en m/m, preferiblemente más de 7,5% en m/m, preferiblemente más de 10% en m/m, preferiblemente más de 20% en m/m de compuestos ramificados de los cuales al menos uno de n o z es mayor o igual a 1.

45

Para los productos de fórmula (III), esto significa que para los productos ramificados, n debe ser mayor o igual a 1.

Preferiblemente, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), cuando n, o, p o z es igual a 0, el átomo de hidrógeno presente en el extremo de la cadena está unido covalentemente al átomo de nitrógeno secundario correspondiente.

- 5 Preferiblemente, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), la mezcla comprende compuestos de fórmulas (III) y/o (IV) en las que n, o, p y z, cuando son distintos de 0, son iguales a 1 o 2, preferiblemente, cuando n, o, p y z son distintos de 0 son iguales a 1.

10 Según una realización preferida, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), la mezcla comprende esencialmente compuestos de fórmulas (III) y/o (IV) para las que n, o, p o z representan independientemente 0, 1 o 2, preferiblemente n, o, p o z representan independientemente 0 o 1.

Según una realización preferida, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), la mezcla comprende esencialmente compuestos de fórmulas (III) y/o (IV) y sus derivados para los que n, o, p y z representan independientemente 0, 1 o 2, preferiblemente, n, o, p y z representan independientemente 0 o 1.

A continuación se describen los derivados de compuestos de fórmulas (III) y/o (IV).

- 15 Según una realización preferida, cada grupo R es, independientemente entre sí, un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono.

20 Generalmente, las aminas grasas de fórmula (III) y (IV) según la invención se obtienen principalmente a partir de ácidos carboxílicos. Estos ácidos se deshidratan en presencia de amoníaco para dar nitrilos, y a continuación sufren una hidrogenación catalítica para producir, en particular, aminas grasas.

A los efectos de la invención, las aminas grasas de fórmula (III) y (IV) se obtienen a partir de al menos un ácido carboxílico, preferiblemente de al menos un ácido graso.

25 A los efectos de la invención, el grupo alquilo de las aminas grasas de fórmula (III) y (IV) tiene un número de átomos de carbono correspondiente al número de átomos de carbono de la cadena carbonada del ácido carboxílico, preferiblemente correspondiente al número de átomos de carbono de la cadena carbonada del ácido graso.

A los efectos de la invención, una misma amina grasa de fórmula (I) puede estar sustituida con varios grupos alquilo obtenidos a partir de varios ácidos carboxílicos, iguales o diferentes, preferiblemente obtenidos a partir de varios ácidos grasos, iguales o diferentes.

30 A los efectos de la invención, una misma amina grasa de fórmula (I) puede estar sustituida con varios grupos alquilo obtenidos a partir de varios ácidos carboxílicos, iguales o diferentes, preferiblemente obtenidos a partir de varios ácidos grasos, iguales o diferentes.

35 Aunque los dos grupos R pueden ser diferentes, según una realización preferida son iguales, produciéndose dichos compuestos de forma más económica. Independientemente de que sean iguales o no, uno o ambos grupos R, independientemente, proceden de materias primas químicas o naturales tales como aceites y grasas naturales. En particular, si se utiliza una materia prima natural, esto significa que cada grupo R puede tener un reparto particular en la longitud de la cadena carbonada. Adecuadamente, R deriva de aceite o grasa de origen animal o vegetal, tal como sebo, aceite de coco y aceite de palma. Dado que la preparación de las polialquilaminas de dialquilo grasas según la invención comprende una etapa de hidrogenación, puede ser ventajoso, durante el procedimiento de preparación de los productos de la invención, utilizar grupos R hidrogenados. Ventajosamente, el grupo R es un grupo de sebo hidrogenado. Preferiblemente, el grupo R de la materia prima es insaturado y se hidrogena (parcialmente) durante el proceso de preparación de la polialquilamina grasa.

45 Según una realización particular de la invención, cuando la amina grasa es una mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV), el grupo alquilo R se obtiene a partir de un ácido graso seleccionado entre los ácidos caprílico, pelargónico, cáprico, undecilénico, láurico, tridecílico, mirístico, pentadecílico, palmítico, margárico, esteárico, nonadecílico, araquídico, henicosanoico, behénico, tricosanoico, lignocérico, pentacosanoico, cerótico, heptacosanoico, montánico, nonacosanoico, melísico, hentriacontanoico, laceroico, y sus derivados o ácidos grasos insaturados tales como el ácido palmitoleico, oleico, erúxico, nervónico, linoleico,  $\alpha$ -linolénico,  $\gamma$ -linolénico, di-homo- $\gamma$ -linolénico, araquidónico, eicosapentaenoico, docosahexaenoico y sus derivados.

50 Preferiblemente, los ácidos grasos proceden de la hidrólisis de triglicéridos presentes en aceites vegetales y animales, tales como el aceite de copra, palma, oliva, cacahuete, colza, girasol, soja, algodón, lino, sebo de vacuno. Los aceites naturales pueden haber sido modificados genéticamente para aumentar su contenido de ciertos ácidos grasos, por ejemplo, el aceite de colza o de girasol oleicos.

Las composiciones de derivados de polialquilaminas de dialquilo grasas de fórmulas (III) y/o (IV) según la invención comprenden compuestos para los cuales uno o varios fragmentos NH de la polialquilamina grasa de la invención están metilados, alcoxilados o ambos. Se ha descubierto que dichos compuestos poseen una solubilidad ventajosa, particularmente en aceites lubricantes. Ventajosamente, los derivados alcoxilados son butoxilados, propoxilados y/o etoxilados. Si se utilizan dos o más agentes alcoxilantes, se pueden utilizar en cualquier orden, por ejemplo, EO-PO-EO, y las diferentes unidades alcoxi pueden ser de naturaleza poliédrica y/o estar presentes de manera aleatoria. Ventajosamente, un grupo -NH<sub>2</sub> primario se alcoxila con uno o varios óxidos de alquileo de manera convencional para formar un grupo -NH-AO-H, donde AO representa una o varias unidades de alquilenoxi. El grupo -NH-AO-H obtenido se puede alcoxilar más para formar grupos -N(AO-H)<sub>2</sub>. En particular, cuando se utilizan grandes cantidades de óxido de alquileo (es decir, más de 8 moles de óxidos de alquileo por mol de polialquilamina), generalmente una o varias de aminas secundarias, si están presentes, son alcoxiladas.

Según una realización, todas las funciones aminas primarias y secundarias de la poliamina de dialquilo de fórmulas (III) y/o (IV) están alcoxiladas. Según otra realización, las polialquilaminas de dialquilo grasas se derivan por metilación de una o más funciones NH de una manera conocida por los expertos en la técnica, por ejemplo por reacción con ácido fórmico y formaldehído. Según una realización, una o varias funciones OH de las polialquilaminas de dialquilo grasas alcoxiladas se metilan de manera convencional.

Sin embargo, dado que puede ser más económico preparar mezclas de polialquilaminas de fórmula (IV), se prefieren las mezclas de polialquilaminas de fórmula (IV). En caso necesario se utilizan mezclas de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV).

Las polialquilaminas ramificadas de la invención pueden producirse mediante cualquier ruta sintética conocida por el experto en la técnica. Un método convencional de producción puede ser a partir de una diamina e implica dos o más ciclos, preferiblemente dos por razones económicas, comprendiendo cada ciclo una etapa de cianoetilación y una etapa de hidrogenación. Este procedimiento se denomina en lo sucesivo procedimiento de dos etapas. En un procedimiento alternativo, un equivalente de dialquil-diamina puede reaccionar en una sola etapa con dos o más equivalentes de acrilonitrilo, seguido de hidrogenación. En este caso, se pueden considerar ciclos adicionales opcionales que impliquen etapas de cianoetilación e hidrogenación. Dicho procedimiento de una etapa puede ser ventajoso ya que requiere menos etapas intermedias. Con el fin de aumentar la ramificación en el procedimiento de dos etapas, se utiliza un catalizador ácido tal como HCl o ácido acético. Además, aumentar la temperatura de reacción durante la cianoetilación también permite aumentar la ramificación en este procedimiento. Al llevar a cabo un procedimiento multiciclo, la temperatura de una etapa de cianoetilación posterior es mayor que la temperatura de una etapa de cianoetilación anterior, lo que permite obtener un compuesto con la ramificación deseada. Según una realización, se utiliza más de un mol de acrilonitrilo por mol de poliamina inicial, lo que también permite aumentar la ramificación del producto esperado al nivel deseado. De forma adecuada y con el fin de mantener una mezcla de reacción homogénea, se utiliza un disolvente. Los disolventes preferidos incluyen alcoholes C<sub>1-4</sub> y dioles C<sub>2-4</sub>. Se utiliza preferiblemente etanol porque permite una especial facilidad de manipulación. Sorprendentemente, se ha mostrado que los alcoholes C<sub>1-4</sub> y dioles C<sub>2-4</sub> no son disolventes simples sino que también poseen actividad co-catalítica durante la etapa de cianoetilación. La cantidad de disolvente utilizado puede variar dentro de un amplio intervalo. Por razones económicas, la cantidad utilizada es preferiblemente mínima. La cantidad de disolvente, particularmente en la etapa de cianoetilación, es preferiblemente menor que 50, 40, 30 o 25% en peso con respecto a la mezcla de reacción líquida. La cantidad de disolvente, particularmente en la etapa de cianoetilación, es preferiblemente mayor que 0,1, 0,5, 1, 5 o 10% en peso con respecto a la mezcla de reacción líquida.

Según una realización, la mezcla de polialquilaminas de dialquilo grasas de fórmulas (III) y/o (IV) según la invención se caracteriza por un BN medido según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 150 y 350 mg de KOH/g de amina, preferiblemente entre 170 y 340 y todavía más preferiblemente entre 180 y 320.

Según una realización, en los lubricantes de cilindros según la invención, el porcentaje en peso de la mezcla de polialquilamina de dialquilo respecto al peso total de la composición lubricante se selecciona de forma que el BN aportado por estos compuestos represente una contribución comprendida entre 5 y 60 mg de KOH/g de lubricante, preferiblemente entre 10 y 30 mg de KOH/g de lubricante, del BN total de dicho lubricante de cilindros, medido según la norma ASTM D-2896.

#### Composición lubricante

La amina grasa de fórmula (I), o la mezcla de aminas grasas de fórmulas (III) y/o (IV) o la mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) según la invención que permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino, está presente en una composición lubricante. Dicha composición lubricante comprende:

- al menos un aceite base, preferiblemente un aceite base lubricante para motores marinos,
- al menos un detergente a base de metales alcalinos o alcalinotérreos, sobrebasificado con sales metálicas de carbonato.

Preferiblemente, la composición lubricante tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 mayor o igual a 15 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante, más preferiblemente mayor o igual a 40 miligramos.

5 Ventajosamente, la composición lubricante tiene un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 40 y 120 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante, preferiblemente entre 50 y 100 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante.

Ventajosamente, la composición lubricante tiene además un BN determinado según la norma ASTM D-2896 comprendido entre 15 y 40 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante, preferiblemente entre 20 y 40 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante.

10 Según una realización de la invención, el porcentaje en masa de amina grasa con respecto al peso total del lubricante de cilindros se selecciona de manera que el BN aportado por esta amina grasa represente una contribución de al menos 2 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros, preferiblemente al menos 5 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros.

15 La parte de BN aportada por una amina grasa en el lubricante de cilindros según la invención (en miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante terminado, o "puntos" de BN) se calcula a partir de su BN intrínseco medido según la norma ASTM D-2896 y su porcentaje en masa en el lubricante terminado:

$$\text{BN amina lub.} = x \cdot \text{BN amina}/100$$

BN amina lub. = contribución de la amina al BN del lubricante terminado

x = % en masa de amina en el lubricante terminado

20 BN amina = BN intrínseco de la amina sola (ASTM D-2896).

Según una realización de la invención, el porcentaje en masa de amina grasa de fórmulas (I), (III) y/o (IV) respecto al peso total del lubricante de cilindros se selecciona de forma que el BN aportado por esta amina grasa represente una contribución de 2 a 30 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante, más preferiblemente de 5 a 25 miligramos de hidróxido de potasio por gramo de lubricante al BN total de dicho lubricante de cilindros.

25 Según una realización preferida de la invención, la amina grasa de fórmula (I) o la mezcla de aminas grasas de fórmulas (III) y/o (IV) o la mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) se añade en una cantidad de 0,1 a 15%, preferiblemente de 0,5 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 8% o de 3 a 10% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante.

30 En otra realización de la invención, la amina grasa de fórmula (I) representa de 0,5 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 8% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante.

En otra realización de la invención, el porcentaje en peso de la mezcla de polialquilaminas de dialquilo de fórmulas (III) y/o (IV) respecto al peso total del lubricante está comprendido entre 0,1 y 15%, preferiblemente entre 0,5 y 10%, ventajosamente entre 3 y 10%.

Preferiblemente, la composición lubricante comprende además al menos un detergente neutro.

35 En cuanto a los detergentes utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención, éstos son bien conocidos por el experto en la técnica.

Según una realización particular de la invención, los detergentes comúnmente utilizados en la formulación de composiciones lubricantes son típicamente compuestos aniónicos que comprenden una larga cadena hidrocarbonada lipófila y una cabeza hidrófila. El catión asociado es típicamente un catión metálico de un metal alcalino o alcalinotérreo.

40 Los detergentes se seleccionan preferiblemente entre sales de metales alcalinos o alcalinotérreos de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, así como sales de fenatos.

Los metales alcalinos y alcalinotérreos son preferiblemente calcio, magnesio, sodio o bario.

45 Estas sales metálicas pueden contener el metal en cantidades aproximadamente estequiométricas. En este caso se habla de detergentes no sobrebasificados o "neutros", aunque también aportan cierta basicidad. Estos detergentes "neutros" típicamente tienen un BN, medido según la norma ASTM D2896, menor que 150 mg de KOH/g, o menor que 100, o incluso menor que 80 mg de KOH/g.

Este tipo de detergentes denominados neutros pueden contribuir en parte al BN de los lubricantes según la presente invención. Por ejemplo, se emplearán detergentes neutros de tipo carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, fenatos, naftenatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, de calcio, sodio, magnesio, bario.

50



Cuando el metal se encuentra en exceso (en cantidad superior a la estequiométrica) se trata de detergentes denominados sobrebasificados. Su BN es alto, mayor que 150 mg KOH/g, típicamente comprendido entre 200 y 700 mg de KOH/g, generalmente comprendido entre 250 y 450 mg KOH/g.

5 El metal en exceso que proporciona el carácter sobrebasificado al detergente está en forma de sales metálicas insolubles en aceite, por ejemplo, carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferiblemente carbonato.

En un mismo detergente sobrebasificado, los metales en estas sales insolubles pueden ser los mismos que los de los detergentes solubles en aceite o pueden ser diferentes. Se seleccionan preferiblemente entre calcio, magnesio, sodio o bario.

10 Los detergentes sobrebasificados se presentan así en forma de micelas compuestas de sales metálicas insolubles mantenidas en suspensión en la composición lubricante por los detergentes en forma de sales metálicas solubles en aceite.

Estas micelas pueden contener uno o más tipos de sales metálicas insolubles, estabilizadas por uno o más tipos de detergentes.

15 Los detergentes sobrebasificados que contienen un solo tipo de sal metálica soluble en el detergente generalmente se nombrarán según la naturaleza de la cadena hidrófoba de este último detergente.

Así, se denominarán de tipo carboxilato, fenato, salicilato, sulfonato, naftenato según que dicho detergente sea respectivamente un carboxilato, fenato, salicilato, sulfonato o naftenato.

Los detergentes sobrebasificados se llamarán de tipo mixto si las micelas comprenden varios tipos de detergentes, diferentes entre sí por la naturaleza de su cadena hidrófoba.

20 Para usar en las composiciones lubricantes según la presente invención, las sales metálicas solubles en aceite serán preferiblemente carboxilatos, fenatos, sulfonatos salicilatos y detergentes mixtos de fenato-sulfonato y/o salicilatos de calcio, magnesio, sodio o bario.

Las sales de metales insolubles que proporcionan el carácter sobrebasificado son carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente carbonato de calcio.

25 Los detergentes sobrebasificados utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención serán preferiblemente carboxilatos, fenatos, sulfonatos, salicilatos y detergentes mixtos de fenatos-sulfonatos-salicilatos, sobrebasificados con carbonato de calcio.

Según una realización particular de la invención, el aceite base incluido en la composición lubricante se selecciona entre aceites de origen mineral, sintético o vegetal, así como sus mezclas.

30 Los aceites minerales o sintéticos que se utilizan normalmente en la aplicación pertenecen a una de las clases definidas en la clasificación API, tal como se resume en la siguiente tabla.

|                                   | Contenido de compuestos saturados                     | Contenido de azufre | Índice de viscosidad |
|-----------------------------------|---|---------------------|----------------------|
| Grupo 1 Aceites minerales         | < 90 %  | > 0,03 %            | 80 < VI < 120        |
| Grupo 2 Aceites hidrocrackeados   | ≥ 90 %  | ≤ 0,03 %            | 80 ≤ VI < 120        |
| Grupo 3 Aceites hidroisomerizados | ≥ 90%   | ≤ 0,03 %            | ≥ 120                |
| Grupo 4                           | PAO   |                     |                      |
| Grupo 5                           | Otras bases no incluidas en los grupos de bases 1 a 4 |                     |                      |

35 Los aceites minerales del grupo 1 pueden obtenerse por destilación de crudos nafténicos o parafínicos seleccionados y luego purificación de estos destilados mediante procedimientos tales como extracción con disolventes, desparafinado con disolventes o catalítico, hidrotratamiento o hidrogenación.

Los aceites de los grupos 2 y 3 se obtienen mediante procedimientos de purificación más duros, por ejemplo, una combinación de hidrotratamiento, hidrocrackeo, hidrogenación y desparafinado catalítico.

Los ejemplos de bases sintéticas de los grupos 4 y 5 incluyen polialfaolefinas, polibutenos, poliisobutenos, alquilbencenos.

40 Estos aceites base se pueden utilizar solos o en mezcla. Un aceite mineral se puede combinar con un aceite sintético.

Los aceites de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos tienen un grado de viscosidad de SAE-40 a SAE-60, generalmente SAE-50 equivalente a una viscosidad cinemática a 100°C entre 16,3 y 21,9 mm<sup>2</sup>/s.

## ES 3 014 968 T3

Los aceites de grado 40 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 12,5 y 16,3 mm<sup>2</sup>/s.

Los aceites de grado 50 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 16,3 y 21,9 mm<sup>2</sup>/s.

Los aceites de grado 60 tienen una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 21,9 y 26,1 V.

- 5 Según la práctica profesional, se prefiere formular aceites de cilindros para motores marinos diésel de 2 tiempos que tengan una viscosidad cinemática a 100°C comprendida entre 18 y 21,5, preferiblemente entre 19 y 21,5 mm<sup>2</sup>/s.

Esta viscosidad se puede obtener mezclando aditivos y aceites base que contengan, por ejemplo, bases minerales del Grupo 1, tales como bases Neutral Solvant (por ejemplo, 500NS o 600 NS) y Brightstock. Se podrá utilizar cualquier otra combinación de bases minerales, sintéticas o de origen vegetal que al mezclarse con los aditivos tengan una viscosidad compatible con el grado SAE-50.

- 10 Típicamente, una formulación convencional de lubricante de cilindros para motores diésel marinos de 2 tiempos lentos es de grado SAE 40 a SAE60, preferiblemente SAE50 (según la clasificación SAE J300) y comprende al menos 50% en peso de aceite base lubricante de origen mineral y/o sintético, adecuado para su uso en motores marinos, por ejemplo, de clase API Grupo 1, es decir, obtenido por destilación de crudos seleccionados y luego purificación de estos destilados mediante procedimientos tales como extracción con disolvente, desparafinado con disolvente o catalítico, hidrotratamiento o hidrogenación. Su índice de viscosidad (VI) está entre 80 y 120; su contenido de azufre es superior a 0,03% y su contenido de compuestos saturados inferior a 90%.

Según una realización particular de la invención, la composición lubricante puede comprender además uno o más aditivos espesantes cuya función es aumentar la viscosidad de la composición, tanto en caliente como en frío, o aditivos mejoradores del índice de viscosidad (VI).

- 20 Preferiblemente, estos aditivos son la mayoría de las veces polímeros de bajo peso molecular, del orden de 2000 a 50.000 daltons (Mn).

Se podrán elegir entre PIB (del orden de 2000 daltons), poliacrilatos o polimetacrilatos (del orden de 30.000 daltons), copolímeros olefínicos, copolímeros de olefinas y alfa-olefinas, EPDM, polibutenos, poli-alfaolefinas de alto peso molecular (viscosidad a 100°C >150), copolímeros de estireno-olefina, hidrogenados o no.

- 25 Según una realización particular de la invención, el o los aceites base incluidos en la composición lubricante según la invención pueden ser sustituidos parcial o totalmente por estos aditivos.

Por lo tanto, los polímeros utilizados para sustituir parcial o totalmente uno o varios de los aceites base son preferiblemente de los espesantes del tipo PIB antes mencionados (por ejemplo, comercializados bajo el nombre Indopol H2100).

- 30 Según una realización particular de la invención, la composición lubricante puede comprender además al menos un aditivo antidesgaste.

Preferiblemente, el aditivo antidesgaste es ditiofosfato de zinc o DTPZn. También se encuentran en esta categoría diversos compuestos de fósforo, azufre, nitrógeno, cloro y boro.

- 35 Existe una amplia variedad de aditivos antidesgaste, pero la categoría más utilizada es la de los aditivos fósforo-azufre como los alquiltiofosfatos de metales, particularmente los alquiltiofosfatos de zinc, y más específicamente los dialquiltiofosfatos de zinc o DTPZn.

Los fosfatos de aminas, los polisulfuros, en particular las olefinas de azufre también son aditivos antidesgaste comúnmente utilizados.

- 40 También se encuentran habitualmente en las composiciones lubricantes aditivos antidesgaste y de presión extrema del tipo de nitrógeno y de azufre, tales como por ejemplo ditiocarbamatos metálicos, en particular ditiocarbamato de molibdeno. Los ésteres de glicerol también son aditivos antidesgaste. Se pueden citar por ejemplo los mono, di y trioleatos, monopalmitatos y monomiristatos.

Según una realización particular de la invención, la composición lubricante puede comprender además al menos un dispersante.

- 45 Los dispersantes son aditivos bien conocidos empleados en la formulación de composiciones lubricantes, en particular para su aplicación en el sector marino. Su función principal es mantener en suspensión las partículas inicialmente presentes o que aparecen en la composición lubricante durante su uso en el motor. Evitan su aglomeración jugando con el impedimento estérico. También pueden tener un efecto sinérgico sobre la neutralización.

- 50 Los dispersantes utilizados como aditivos para lubricantes normalmente contienen un grupo polar, asociado a una cadena hidrocarbonada relativamente larga, que generalmente contiene de 50 a 400 átomos de carbono. El grupo polar normalmente contiene al menos un elemento nitrógeno, oxígeno o fósforo.

Los compuestos derivados del ácido succínico son dispersantes particularmente utilizados como aditivos de lubricación. En particular, se utilizan succinimidas, obtenidas por condensación de anhídridos succínicos y aminas, y ésteres succínicos obtenidos por condensación de anhídridos succínicos y alcoholes o polioles.

- 5 Estos compuestos luego pueden tratarse con diversos compuestos, en particular azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen boro o zinc para producir, por ejemplo, succinimidas boratadas o succinimidas bloqueadas con zinc.

Las bases de Mannich, obtenidas por policondensación de fenoles sustituidos con grupos alquilo, formaldehído y aminas primarias o secundarias, también son compuestos utilizados como dispersantes en los lubricantes.

Se puede utilizar un dispersante de la familia de las succinimidas PIB, por ejemplo boratadas o bloqueadas con zinc.

- 10 Según una realización particular de la invención, la composición lubricante puede comprender además todo tipo de aditivos funcionales adecuados para su utilización, por ejemplo aditivos antiespumantes para contrarrestar el efecto de los detergentes, que pueden ser por ejemplo polímeros polares tales como polimetilsiloxanos, poliacrílatos, aditivos antioxidantes y/o antióxido, por ejemplo detergentes organometálicos o tiadiazoles. Estos son conocidos por el experto en la técnica.
- 15 Según la presente invención, las composiciones lubricantes descritas se refieren a los compuestos tomados por separado antes de la mezcla, entendiéndose que dichos compuestos pueden o no conservar la misma forma química antes y después de la mezcla. Preferiblemente, los lubricantes según la presente invención obtenidos mezclando los compuestos tomados por separado no están en forma de emulsión o de microemulsión.

Motor

- 20 La utilización de una o más aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) según la invención solubles en una composición lubricante permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor.

Según una realización particular de la invención, la utilización de una o varias aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor marino, de dos tiempos o cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.

- 25 Según una realización particular de la invención, la utilización de una o varias aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) según la invención permite prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas en las partes calientes, en particular la zona SPC, de un motor marino, de dos tiempos o cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.
- 30 Según una realización particular de la invención, el fueloil tiene un contenido de azufre inferior a 3,5% en peso con respecto al peso total del fueloil.

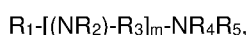
Las diversas realizaciones, variaciones, preferencias y ventajas descritas anteriormente pueden tomarse por separado o en combinación para la implementación del primer objeto de la invención.

Procedimiento

- 35 Otro objeto de la invención cubre un procedimiento para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente de un motor marino, en donde dichas piezas se ponen en contacto con una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante,

seleccionándose la amina grasa entre:

- los compuestos de fórmula (I):



- 40 en la que,

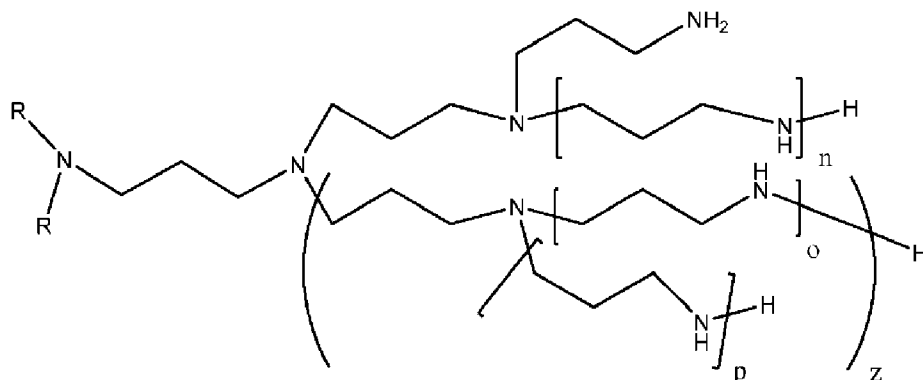
- R<sub>1</sub> representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

- 45 - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y q representa un número entero mayor o igual a 1,

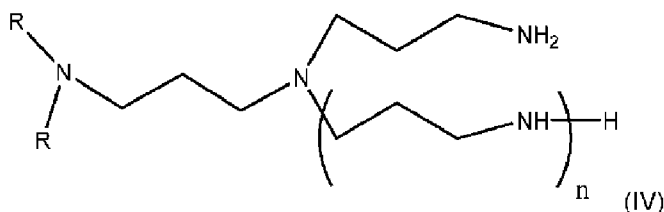
- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono,

- m es un número comprendido entero entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3,

- una mezcla de polialquilaminas grasas que comprende una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



(III),



(IV)

en las que

- R, iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

- n y z, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3, y

- cuando z es mayor que 0, o y p, independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3,

comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de n o z es mayor o igual a 1, o de sus derivados, y

- una mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

Las diferentes realizaciones, preferencias, ventajas, variantes descritas anteriormente que cubren el uso de una o más aminas grasas solubles en una composición lubricante para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas de un motor, preferiblemente un motor marino, se aplican por separado o en combinación al segundo objeto de la invención que cubre el procedimiento descrito anteriormente.

La invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos dados de modo no limitante.

Protocolo experimental para las mediciones de pérdidas de metal de piezas metálicas

Se introducen 200 g de la composición lubricante que comprende una o varias aminas grasas según la invención en una probeta de 700 ml y se calienta dicha probeta a 60°C con agitación vigorosa durante un período de aproximadamente 30 minutos.

Una placa de hierro fundido, previamente pulida, limpiada y pesada, se sumerge en el tubo de ensayo así calentado y agitado, luego se añade gradualmente una cantidad de ácido sulfúrico diluido al 50% durante 1 h 30, de manera que se neutralice todo o parte del BN total de dicha composición lubricante. La cantidad de ácido sulfúrico diluido al 50% añadida a la composición lubricante se calcula en función del número de punto de BN a neutralizar. La velocidad de adición de ácido sulfúrico diluido al 50% se calcula en función de la cantidad total de ácido sulfúrico que se va a añadir durante un período de 1 h 30.

La composición lubricante así acidificada y que comprende la placa se agita a continuación durante 30 min adicionales con el fin de asegurar que la reacción de neutralización del BN se complete.

A continuación se retira la placa sumergida en la composición lubricante acidificada de la probeta y se pesa con el fin de determinar las pérdidas de metal de dicha placa de fundición debido al ataque del ácido sulfúrico.

**Ejemplo**

Evaluación de las pérdidas de metal de una pieza metálica puesta en contacto con aminas grasas según la invención y con ácido sulfúrico

- 5 Se trata de evaluar las pérdidas de metal de una pieza metálica puesta en contacto directamente con ácido sulfúrico y con aminas grasas según la invención contenidas en una composición lubricante.

Para ello se prepararon diferentes composiciones lubricantes a partir de los siguientes compuestos:

- un aceite base lubricante que comprende una mezcla de aceites minerales del grupo I y/o II, en particular aceites del tipo Brightstock,
- un paquete de detergente,
- 10 - una mezcla de aminas grasas 1 que comprende mayoritariamente polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV),
- una amina grasa 2 que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula (I),
- una amina grasa 3 que comprende mayoritariamente diaminas de fórmula (I),
- una amina grasa 4 que comprende mayoritariamente triaminas de fórmula (I),
- una amina grasa 5 que comprende mayoritariamente tetraminas de fórmula (I).
- 15 Las composiciones L<sub>1</sub> a L<sub>7</sub> según la invención se describen en la tabla I así como una composición lubricante de control L<sub>8</sub> que comprende únicamente un aceite base y un paquete de detergente; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes en masa.

Tabla I

| Composiciones      | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | L <sub>4</sub> | L <sub>5</sub> | L <sub>6</sub> | L <sub>7</sub> | L <sub>8</sub><br>(control) | L <sub>9</sub> | L <sub>10</sub> | L <sub>11</sub> |
|--------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Acéite base        | 74,5           | 76             | 67,7           | 63,9           | 68,7           | 60,1           | 60,3           | 63                          | 68             | 69              | 69,5            |
| Paquete detergente | 22,1           | 20,6           | 26,8           | 28,6           | 26,7           | 35             | 34,8           | 37                          | 26,8           | 26,8            | 26,8            |
| Amina grasa 1      | -              | -              | 5,5            | 7,5            | 4,6            | 4,9            | 4,9            | -                           | -              | -               | -               |
| Amina grasa 2      | 3,4            | 3,4            | -              | -              | -              | -              | -              | -                           | -              | -               | -               |
| Amina grasa 3      | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -                           | 5,2            | -               | -               |
| Amina grasa 4      | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -                           | -              | 4,2             | -               |
| Amina grasa 5      | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -              | -                           | -              | -               | 3,7             |

Los resultados obtenidos en cuanto a las pérdidas de metal de las piezas puestas en contacto con ácido sulfúrico y respectivamente con las composiciones lubricantes L<sub>1</sub> a L<sub>8</sub> se describen en la tabla II.

Tabla II

| Composiciones     | L <sub>1</sub> | L <sub>2</sub> | L <sub>3</sub> | L <sub>4</sub> | L <sub>5</sub> | L <sub>6</sub> | L <sub>7</sub> | L <sub>8</sub><br>(control) | L <sub>9</sub> | L <sub>10</sub> | L <sub>11</sub> |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|
| Pérdidas de metal | 1,8            | 1,4            | 1,55           | 0, 15          | 0              | 0              | 0,55           | 89                          | 1              | 2,8             | 3,3             |

- 5 Se observa que la presencia de aminas grasas según la invención contenidas en las composiciones L<sub>1</sub> a L<sub>7</sub> y L<sub>9</sub> a L<sub>11</sub> permite reducir significativamente, o incluso evitar, las pérdidas de metal de una pieza puesta en contacto directamente con ácido sulfúrico, y esto independientemente del contenido de aminas grasas en la composición lubricante, a diferencia de la composición de control que no incluye aminas grasas según la invención. En particular, las pérdidas de metal de las piezas no superan los 4 mg cuando estas piezas están sumergidas en un medio ácido y
- 10 respectivamente en presencia de diferentes tipos de aminas grasas según la invención contenidas en las composiciones lubricantes, a diferencia de las pérdidas de metal de las piezas puestas en contacto con ácido sulfúrico y una composición lubricante que no comprende aminas grasas según la invención, que superan los 80 mg.

- 15 Se trata también de evaluar las pérdidas de metal de una pieza metálica puesta en contacto directamente con aminas grasas según la invención contenidas en una composición lubricante y con un gran exceso de ácido sulfúrico con el fin de demostrar que la reducción de las pérdidas de metal en tales condiciones no se debe a la neutralización del ácido sulfúrico por dichas aminas grasas sino que proviene efectivamente de la pasivación de toda o parte de la superficie de las piezas metálicas por dichas aminas grasas.

- 20 Para ello se sumergieron respectivamente dos piezas metálicas en las composiciones lubricantes L<sub>4</sub> y L<sub>8</sub> en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos en cuanto a las pérdidas de metal de las piezas puestas en contacto con un gran exceso de ácido sulfúrico y respectivamente con las composiciones lubricantes L<sub>4</sub> y L<sub>8</sub> se describen en la tabla III.

- 25 El ensayo que permite evaluar las pérdidas de metal de una pieza metálica puesta en contacto directamente con aminas grasas según la invención contenidas en una composición lubricante y con un gran exceso de ácido sulfúrico se realizó según el protocolo experimental de medición de las pérdidas de metal de una pieza metálica descrito anteriormente. En este ensayo, se calculó la cantidad de ácido sulfúrico diluido al 50% introducido en la composición lubricante según la invención de manera que neutralizara el 150% del BN total de la composición lubricante según la

Tabla III

| Composiciones          | L <sub>4</sub> | L <sub>8</sub> (control) |
|------------------------|----------------|--------------------------|
| Pérdidas de metal (mg) | 7              | 117,7                    |

- 30 Se observa que incluso en presencia de un gran exceso de ácido sulfúrico, la pieza metálica pierde poco material, es decir pierde 7 mg cuando está en contacto con aminas grasas según la invención contenidas en una composición lubricante, a diferencia de una pieza metálica puesta en contacto con una composición lubricante que no comprende aminas grasas según la invención para la cual las pérdidas de metal ascienden a más de 115 mg.

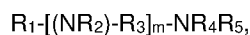
- 35 Por tanto, queda claramente demostrado que la utilización de al menos una amina grasa y/o un derivado de amina grasa contenido en una composición lubricante permite reducir significativamente, o incluso evitar, las pérdidas de metal de una pieza de un motor, en particular de un motor marino, cuando éste está en contacto con un entorno ácido.

## REIVINDICACIONES

1. Uso de una o varias aminas grasas solubles en una composición lubricante para pasivar toda o parte de la superficie de piezas metálicas de un motor, preferiblemente de un motor marino, y prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de dichas piezas metálicas,

5 la amina grasa se selecciona entre:

- los compuestos de fórmula (I):



en la que,

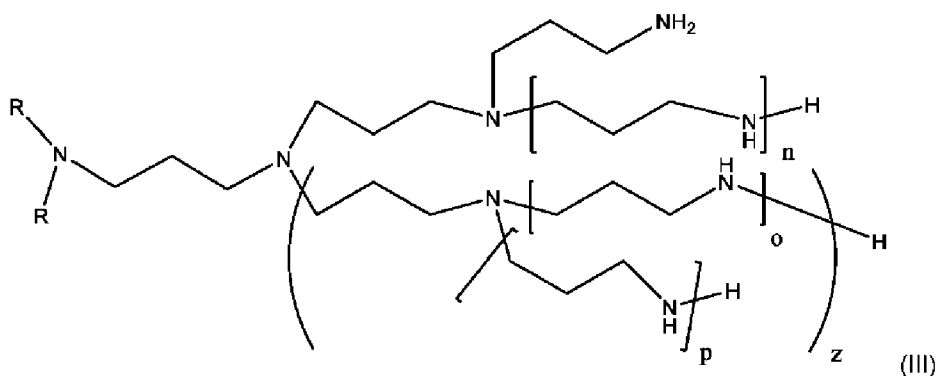
10 -  $R_1$  representa un grupo hidrocarbonado saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 22 átomos de carbono,

-  $R_2$ ,  $R_4$  o  $R_5$  representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 1 y 22 átomos de carbono; o un grupo  $(R_6-O)_q-H$  en el que  $R_6$  es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, y  $q$  representa un número entero mayor o igual a 1,

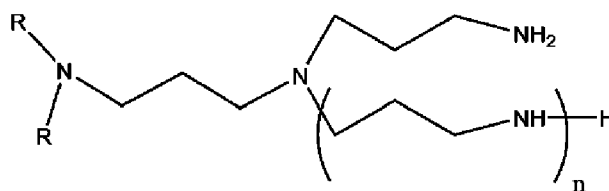
15 -  $R_3$  representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono;

-  $m$  es un número entero entre 1 y 10, más preferiblemente entre 1 y 6, todavía más preferiblemente se selecciona entre 1, 2 o 3; o

- una mezcla de una o varias polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV):



20



(IV)

en las que

-  $R$ , iguales o diferentes, representa un grupo alquilo, lineal o ramificado, que comprende de 8 a 22 átomos de carbono,

-  $n$  y  $z$ , independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3, y

25 - cuando  $z$  es mayor que 0, o  $y$  y  $p$ , independientemente entre sí, representan 0, 1, 2 o 3,

comprendiendo dicha mezcla al menos 3% en peso de compuestos ramificados tales que al menos uno de  $n$  o  $z$  es mayor o igual a 1, o derivados de los mismos; o

- una mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV).

2. Uso según la reivindicación 1, en donde:

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 22 átomos de carbono, y/o

5 - R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> o R<sub>5</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno; un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 14 y 22 átomos de carbono, preferiblemente entre 16 y 22 átomos de carbono; o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono, y q representa un número entero comprendido entre 1 y 6, preferiblemente entre 1 y 4, y/o

- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono.

10 3. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde:

- m es igual a 1, 2 o 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado que comprende de 12 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono,

15 - R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 18 átomos de carbono,

- R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno.

20 4. Uso según la reivindicación 3, en donde:

- m es igual a 3,

- R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 12 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 14 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

25 - R<sub>2</sub> representa independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo saturado, lineal o ramificado, que comprende de 16 a 18 átomos de carbono,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo,

- R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan un átomo de hidrógeno.

5. Uso según la reivindicación 1 o 2, en donde:

- m es igual a 1, 2 o 3,

30 - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, más preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono; y q representa un número entero comprendido entre 1 y 6, más preferiblemente comprendido entre 1 y 4,

35 - R<sub>3</sub> representa un grupo alquilo saturado y lineal, que comprende entre 2 y 6 átomos de carbono, preferiblemente entre 2 y 4 átomos de carbono.

6. Uso según la reivindicación 5, en donde:

- m es igual a 3,

40 - R<sub>1</sub> representa un grupo alquilo saturado o insaturado, lineal o ramificado, que comprende de 14 a 20 átomos de carbono, preferiblemente de 16 a 20 átomos de carbono,

- R<sub>2</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> representan independientemente un átomo de hidrógeno o un grupo (R<sub>6</sub>-O)<sub>q</sub>-H en el que R<sub>6</sub> es un grupo alquilo saturado, lineal, que comprende entre 2 y 4 átomos de carbono y q representa un número entero entre 1 y 4,

- R<sub>3</sub> representa un grupo etilo o propilo.

45 7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) comprende al menos 5% en peso de compuestos que tienen una estructura lineal pura.



8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) comprende al menos 4%, preferiblemente al menos 5%, preferiblemente al menos 6%, preferiblemente más de 7%, preferiblemente más de 7,5%, preferiblemente más de 10%, preferiblemente más de 20% en masa de compuestos ramificados tales que al menos n o z es mayor o igual a 1.
- 5 9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) comprende al menos polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) tales que cuando n, o, p y z no son iguales a 0, son iguales a 1 o 2, preferiblemente son iguales a 1.
10. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) comprende al menos polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) para las que n, o, p o z representan independientemente 0, 1 o 2, preferiblemente representan independientemente 0 o 1.
- 10 11. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) comprende al menos polialquilaminas de fórmulas (III) y/o (IV) y sus derivados para los que n, o, p o z representan independientemente 0, 1 o 2, preferiblemente representan independientemente 0 o 1.
- 15 12. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la mezcla de aminas grasas de fórmulas (I), (III) y/o (IV) representa de 0,1 a 15%, preferiblemente de 0,5 a 10%, preferiblemente de 0,5 a 8% o de 3 a 10% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante.
13. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas en un motor marino, de dos tiempos o cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.
- 20 14. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, para prevenir y/o reducir las pérdidas de metal de las piezas en las partes calientes, en particular la zona SPC, de un motor marino, de dos tiempos o de cuatro tiempos, durante la combustión de cualquier tipo de fueloil.
15. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el fueloil tiene un contenido de azufre inferior a 3,5% en peso con respecto al peso total del fueloil.