

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 802**

51 Int. Cl.:  
**C10M 133/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.04.2021 PCT/EP2021/059083**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2021 WO21209295**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.04.2021 E 21715665 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023 EP 4136201**

54 Título: **Un líquido iónico basado en guanidinio y su uso como un aditivo lubricante**

30 Prioridad:  
**16.04.2020 EP 20315180**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**17.06.2024**

73 Titular/es:  
**TOTALENERGIES ONETECH (100.0%)  
La Défense 6, 2 Place Jean Millier  
92400 Courbevoie, FR**

72 Inventor/es:  
**DE FEO, MODESTINO;  
PICHON, VANESSA;  
SCHUBERT, THOMAS y  
ILIEV, BOYAN**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 972 802 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**

Un líquido iónico basado en guanidinio y su uso como un aditivo lubricante

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un líquido iónico basado en guanidinio. En particular, la invención se refiere a un líquido iónico basado en guanidinio que puede usarse como detergente en una composición lubricante, en particular para motores marinos. También se dirige a una composición lubricante para motores marinos que comprende dicho líquido iónico basado en guanidinio.

**Antecedentes de la invención**

10 Una de las funciones principales de los lubricantes es disminuir la fricción. Sin embargo, con frecuencia los aceites lubricantes necesitan propiedades adicionales para poder utilizarse de forma eficaz. Por ejemplo, los lubricantes utilizados en grandes motores diésel, tales como, por ejemplo, los motores diésel marinos, a menudo están sujetos a unas condiciones de funcionamiento que requieren consideraciones especiales.

15 Los aceites marinos utilizados en los motores de cruceta de dos tiempos y baja velocidad son de dos tipos. Por un lado, los aceites para cilindros que garantizan la lubricación del conjunto cilindro-pistón y, por otro lado, los aceites de sistema que garantizan la lubricación de todas las piezas móviles excepto el conjunto cilindro-pistón. Dentro del conjunto cilindro-pistón, los residuos de la combustión que contienen gases ácidos están en contacto con el aceite lubricante.

20 Los gases ácidos se forman a partir de la combustión de los fuelóleos; se trata en particular de óxidos de azufre (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>), que luego se hidrolizan en contacto con la humedad presente en los gases de combustión y/o en el aceite. Esta hidrólisis genera ácido sulfuroso (HSO<sub>3</sub>) o sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Estos ácidos tienden a condensarse en el motor, por lo que pueden corroer el metal o destruir piezas importantes como juntas o revestimientos.

Para proteger la superficie de las camisas de los pistones y evitar un desgaste corrosivo excesivo, estos ácidos deben neutralizarse, lo que generalmente se hace mediante la reacción con los sitios básicos incluidos en el lubricante.

25 La capacidad de neutralización de un petróleo se mide por su BN o número de base, caracterizado por su basicidad. Se mide según la norma ASTM D-2896 y se expresa como el equivalente en miligramos de potasa por gramo de aceite (también llamado "mg de KOH/g" o "punto de BN"). El BN es un criterio estándar que permite ajustar la basicidad de los aceites para cilindros al contenido de azufre del fueloil utilizado, para poder neutralizar todo el azufre contenido en el combustible y que susceptible de convertirse en ácido sulfúrico por la combustión e hidrólisis.

30 Por lo tanto, cuanto mayor sea el contenido de azufre de un fueloil, mayor debe ser el BN de un aceite marino. Por esta razón se encuentran en el mercado aceites marinos con un BN que varía de 5 a 140 mg de KOH/g.

35 Esta basicidad la proporcionan generalmente los detergentes neutros y/o 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 se mantienen en suspensión las partículas de sales metálicas insolubles. Los detergentes neutros habituales tienen intrínsecamente un BN típicamente inferior a 150 mg de KOH por gramo de detergente y los detergentes sobrebasificados habituales tienen intrínsecamente un BN comprendido de forma estándar entre 150 y 700 mg de KOH por gramo de detergente. Su porcentaje en masa en el lubricante se fija en función del nivel de BN deseado.

40 Actualmente, en presencia de fuelóleos con alto contenido en azufre (3,5% p/p y menos), se utilizan lubricantes marinos con un BN de 70 a 140. En presencia de fuelóleos con bajo contenido en azufre (0,5% p/p), se utilizan lubricantes marinos con un BN de 10 a 70. En estos dos casos, se consigue una capacidad neutralizante suficiente ya que se alcanza la concentración necesaria en los sitios básicos proporcionada por los detergentes neutros y/o sobrebasificados del lubricante marino.

45 Existe la necesidad de un detergente marino que pueda usarse en presencia de combustibles con alto contenido en azufre y también con combustibles con bajo contenido en azufre y que tenga una buena capacidad de neutralización del ácido sulfúrico manteniendo al mismo tiempo una buena resistencia térmica y, por tanto, un menor riesgo de formación de depósitos en la sección caliente del motor.

También existe la necesidad de un detergente marino que pueda usarse en presencia de combustibles con alto contenido en azufre y también con combustibles con bajo contenido en azufre y que tenga buenas propiedades anticorrosión.

50 Existe la necesidad de un detergente marino que pueda usarse en presencia de combustibles con alto contenido en azufre y también con combustibles con bajo contenido en azufre, que tengan respectivamente un BN de 70 a 140 y un BN de 10 a 70, y que tengan una buena capacidad de neutralización del ácido sulfúrico manteniendo una buena resistencia térmica y por tanto un menor riesgo de formación de depósitos en la sección caliente del motor.

Existe la necesidad de un detergente marino que pueda usarse en presencia de combustibles con alto contenido en azufre y también combustibles con bajo contenido en azufre, que tengan respectivamente un BN de 70 a 140 y un BN de 10 a 70, y que tengan buenas propiedades anticorrosión.

5 También existe la necesidad de lubricantes marinos que tengan propiedades detergentes mejoradas: la capacidad de mantener limpio el motor limitando los depósitos (efecto "auto-limpieza") o reduciendo los depósitos ya presentes en las partes internas del motor de combustión (efecto "limpieza").

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un aditivo lubricante que supere todos o parte de los inconvenientes antes mencionados. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un aditivo lubricante cuya formulación dentro de las composiciones lubricantes sea fácil de implementar.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para lubricar un motor marino, y especialmente para lubricar un motor marino de dos tiempos, y que pueda usarse tanto con un combustible con bajo contenido en azufre como con un combustible con alto contenido en azufre.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para lubricar un motor marino, y especialmente para un motor marino de dos tiempos utilizado con un combustible con muy bajo contenido en azufre.

15 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para reducir la formación de depósitos en la sección caliente de un motor marino, en particular de un motor marino de dos tiempos.

El documento WO 02/48212 describe el uso de compuestos poli-alfa-olefina-guanidinopolioxialquilados como aditivos para combustibles y lubricantes.

20 Sorprendentemente, el solicitante ha descubierto que los líquidos iónicos basados en guanidinio de fórmula (I) descritos a continuación tienen propiedades notables como aditivos detergentes en composiciones lubricantes para motores marinos, particularmente para motores marinos de dos tiempos. Los líquidos iónicos utilizados según la invención en estas composiciones lubricantes pueden mantener limpio el motor, en particular limitando o impidiendo la formación de depósitos (efecto "auto-limpieza") o reduciendo los depósitos ya presentes en las partes internas del motor de combustión (efecto "limpieza").

25 El solicitante también descubrió que los líquidos iónicos basados en guanidinio de fórmula (I) descritos a continuación tienen propiedades notables como aditivos anticorrosivos en las composiciones lubricantes para motores marinos, particularmente para motores marinos de dos tiempos.

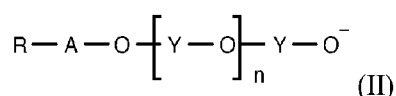
### Sumario de la invención

La invención se dirige a un compuesto líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I)

30  $[CAT^+][X^-]$  (I)

en donde  $[CAT^+]$  representa 1,1,3,3-tetrametilguanidinio,

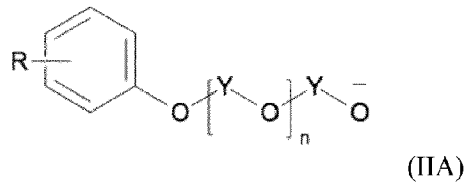
y  $[X^-]$  representa una o más especies seleccionadas de los compuestos de fórmula (II):



en donde

- 35
- A representa un grupo arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono;
  - R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alqueno lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono;
  - Y representa un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y
  - n representa un número entero de 1 a 20.

40 Según una variante favorita,  $[X^-]$  responde a la fórmula (IIA):



en donde

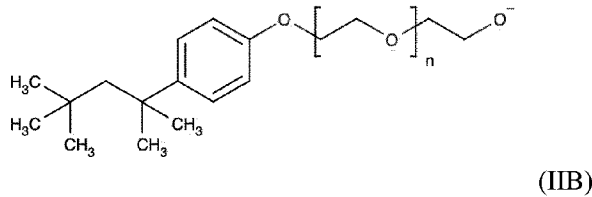
- 5
- R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alqueno lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono; R puede estar en posición orto, para o meta;
  - Y es un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y
  - n es un número entero de 1 a 15, preferiblemente de 1 a 12.

10 Ventajosamente, en la fórmula (IIA), R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alqueno lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y R está en posición orto, para o meta.

Más ventajosamente, en la fórmula (IIA), R representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y R está en posición para.

Según una variante favorita, Y es un grupo alcanodiilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, preferiblemente Y es -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

15 Según una realización favorita, [X<sup>-</sup>] responde a la fórmula (IIB):



en donde n está comprendido entre 4 y 10.

Ventajosamente, [X<sup>-</sup>] es polietoxietanolato de terc-octilfenilo con n = 8 o 9.

La invención también se refiere a una composición lubricante que comprende:

- 20
- del 30,0 al 99,95% de al menos un aceite base,
  - del 0,05 al 15,0% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio tal como se definió anteriormente,

y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

25 Según una realización favorita, la composición lubricante comprende al menos un detergente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados, distinto del líquido iónico, que tiene un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450 mg de KOH/g.

Según esta realización preferida, la composición lubricante comprende ventajosamente del 1 al 35% en peso de detergentes neutros y sobrebasificados, distintos del líquido iónico, con respecto al peso total de la composición lubricante.

30 Según otra realización favorita, el porcentaje en peso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I), tal como se definió anteriormente, con respecto al peso total de la composición lubricante se elige de manera que el BN proporcionado por el líquido iónico basado en guanidinio represente al menos el 3% del BN total de dicha composición lubricante.

Según otra realización favorita, la composición lubricante tiene un valor de número de base total (TBN) según la norma ASTM D2896 superior a 5 mg de KOH/g.

35 La invención también se dirige al uso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente como detergente en una composición lubricante, en particular un lubricante marino, para reducir y/o

limitar y/o prevenir y/o retrasar la formación de depósitos o para reducir los depósitos ya presentes en las partes internas de un motor de combustión.

La invención también se dirige al uso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente como aditivo anticorrosión en una composición lubricante, en particular un lubricante marino.

- 5 La invención también se dirige a un método para lubricar un motor marino de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, preferiblemente un motor marino de dos tiempos, y dicho método comprende la aplicación a dicho motor marino del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) o la composición lubricante como se definió anteriormente.

El líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) definido anteriormente y a continuación mejora en gran medida las propiedades detergentes de una composición lubricante.

- 10 El líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) definido anteriormente y a continuación permite mantener limpio y limpiar las partes internas de los motores de una manera muy eficiente.

### Descripción detallada de la invención

- 15 La expresión "consiste esencialmente en", seguida de una o más características, significa que puede incluirse en el proceso o el material de la invención, además de componentes o etapas explícitamente enumerados, componentes o etapas que no afectan materialmente a las propiedades y características de la invención.

La expresión "comprendido entre X e Y" incluye los límites, a menos que se indique explícitamente lo contrario. Esta expresión significa que el rango objetivo incluye los valores X e Y, y todos los valores de X a Y.

Un "líquido iónico" es una sal en estado líquido con cationes y aniones orgánicos o inorgánicos. Generalmente los líquidos iónicos tienen un punto de fusión inferior a 100 °C.

- 20 "Alquilo" significa una cadena de hidrocarbilo saturada, que puede ser lineal, ramificada o cíclica.

"Alquenilo" significa una cadena de hidrocarbilo, que puede ser lineal, ramificada o cíclica y que comprende al menos una insaturación, preferiblemente un enlace doble carbono-carbono.

"Ariilo" significa un grupo funcional de hidrocarbilo aromático. Este grupo funcional puede ser monocíclico o policíclico. Como ejemplos de grupo ariilo se pueden mencionar: fenilo, naftaleno, antraceno, fenantreno y tetraceno.

- 25 "Aralquilo" significa un radical hidrocarbilo que comprende un grupo funcional de hidrocarburo aromático, preferiblemente monocíclico, unido a una cadena alquilo, y el grupo aralquilo puede estar unido al resto de la molécula a través de la parte ariilo o alquilo del radical.

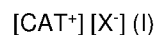
"Hidrocarbilo" significa un compuesto o fragmento de un compuesto seleccionado de: un alquilo, un alquenilo, un ariilo, un aralquilo. Cuando se indique, algunos grupos hidrocarbilo incluyen heteroátomos.

- 30 "Alcanodifilo" significa un radical divalente derivado de hidrocarburos alifáticos mediante la eliminación de dos átomos de hidrógeno en distintos átomos de carbono. A menos que se especifique lo contrario, dicho alcanodifilo incluye alcanodifilo sustituido.

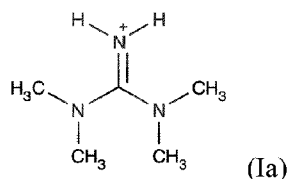
El líquido iónico basado en guanidinio

- 35 Los líquidos iónicos son sales orgánicas compuestas de cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos. El catión y el anión se pueden variar para obtener un líquido iónico con las propiedades deseadas. Según la invención, el líquido iónico basado en guanidinio es una sal de un catión de guanidinio con un anión orgánico.

El líquido iónico basado en guanidinio se selecciona de los compuestos de fórmula (I):



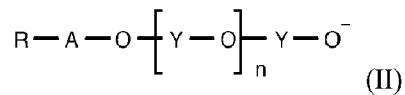
en donde [CAT<sup>+</sup>] representa 1,1,3,3-tetrametilguanidinio de fórmula (Ia)



40

y [X<sup>-</sup>] representa una o más especies aniónicas.

Preferiblemente, en la fórmula (I), [X<sup>-</sup>] representa un contraión seleccionado de los compuestos de fórmula (II):



en donde

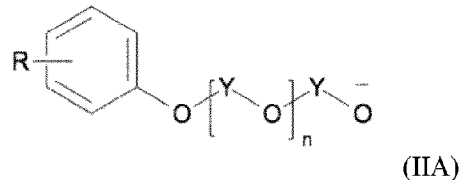
- A representa un grupo arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono;
- 5 - R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono y grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono;
- Y representa un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y
- n representa un número entero de 1 a 20.

*El grupo A:*

En la fórmula (II), A representa un grupo arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono.

- 10 Por ejemplo, A puede representar un grupo fenilo o naftilo.

Según una realización favorita, A representa un grupo fenilo y el contraíón [X<sup>-</sup>] responde a la fórmula (IIA):



*El grupo R:*

- 15 El grupo R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono y grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono.

Preferiblemente, R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 24, más preferiblemente de 1 a 18 átomos de carbono.

Según una realización, R se elige de modo que el número total de átomos de carbono de los grupos A y R sea inferior o igual a 30, preferentemente inferior o igual a 24, más preferentemente inferior o igual a 20.

- 20 Más preferiblemente, R representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 18, preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono.

Por ejemplo, y sin ser limitante, R puede elegirse del grupo que consiste en isopropilo, n-propilo, isobutilo, terc-butilo, n-butilo, terc-pentilo, n-pentilo, n-hexilo, terc-hexilo, n-heptilo, terc-heptilo, n-octilo, terc-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, terc-nonilo y dodecilo.

- 25 En la fórmula (IIA), el grupo R puede estar en posición para, orto o meta.

Según una realización favorita, en la fórmula (IIA), R está en la posición para.

*El grupo Y:*

En la fórmula (II), Y representa un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono.

- 30 Por ejemplo, Y puede seleccionarse del grupo que consiste en -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

Ventajosamente, Y representa -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-.

*El número entero n:*

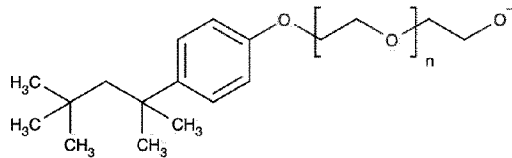
En la fórmula (II), n representa un número entero de 1 a 20. Preferiblemente, n representa un número entero de 1 a 15, más preferiblemente, de 1 a 12.

- 35 Ventajosamente, en la fórmula (II), n representa un número entero de 4 a 12, preferentemente de 6 a 10.

Más ventajosamente, el número entero n y el grupo Y tal como se definieron anteriormente se eligen de manera que formen juntos una cadena polialcoxi en donde el número total de átomos de carbono es inferior o igual a 40, preferiblemente inferior o igual a 30.

- 5 Aún más ventajosamente, el número entero n y el grupo Y tal como se definieron anteriormente se eligen de manera que formen juntos una cadena polialcoxi que tiene un peso molecular medio comprendido entre 200 y 600 g·mol<sup>-1</sup>, preferiblemente entre 300 y 500 g·mol<sup>-1</sup>.

Según una realización favorita, el contraión [X<sup>-</sup>] responde a la fórmula (IIB):



(IIB)

en donde n está comprendido entre 6 y 10.

- 10 Según una realización más favorita, [X<sup>-</sup>] es polietoxietanolato de terc-octilfenilo de fórmula (IIB) en donde n = 8 a 9.

Las moléculas de fórmulas (I) y (II) se pueden preparar mediante cualquier método conocido por el profesional experto, como se ilustra por ejemplo en M. G. Bogdanov et al., Z. Naturforsch. 2010, 65b, 37-48; Y. Gao et al., Inorg. Chem. 2005, 44, 1704-1712. Un ejemplo de síntesis se describe en la parte experimental.

- 15 Para poder usarlo en una composición lubricante, el líquido iónico basado en guanidinio debe ser preferiblemente soluble en el aceite base que representa la mayor parte de la composición lubricante. Un compuesto es liposoluble cuando puede solubilizarse a una concentración de al menos un 0,01% en peso con respecto al peso de un aceite base, a temperatura ambiente. Para comprobar que el líquido iónico basado en guanidinio es liposoluble, en la parte experimental se describe una prueba.

- 20 Ventajosamente, el porcentaje en peso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) con respecto al peso total de la composición lubricante se elige de modo que el BN aportado por estos compuestos represente un aporte de al menos 0,5 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente al menos 2 miligramos de potasa por gramo, más preferiblemente al menos 3 miligramos de potasa por gramo, aún más preferiblemente de 3 a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicha composición lubricante.

- 25 Ventajosamente, el porcentaje en peso del líquido iónico basado en guanidinio con respecto al peso total de la composición lubricante se elige de modo que el BN proporcionado por el líquido iónico basado en guanidinio liposoluble represente al menos el 3%, preferentemente al menos el 5%, preferentemente del 10 al 50% del BN total de dicha composición lubricante.

- 30 En una realización preferida de la invención, el porcentaje en peso de líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) como se describió anteriormente con respecto al peso total de la composición lubricante varía del 0,05 al 15%, preferiblemente del 0,1 al 12%, ventajosamente del 0,5 al 10%, incluso más preferentemente del 1 al 8%.

Composición lubricante

La invención también se dirige al uso de los líquidos iónicos basados en guanidinio que se han descrito anteriormente como aditivos en composiciones de aceite lubricante (o composiciones lubricantes).

- 35 La invención se dirige además a algunas composiciones lubricantes para motores marinos de dos y cuatro tiempos que comprenden dichos aditivos.

Ventajosamente, la composición lubricante comprende, preferiblemente consiste esencialmente en:

- del 30,0 al 99,95% de al menos un aceite base,
- del 0,05 al 15,0% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente,

- 40 y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

Aún más ventajosamente, la composición lubricante comprende, preferiblemente consiste esencialmente en:

- del 50,0 al 99,0% de al menos un aceite base,

- del 1,0 al 10,0% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente,

y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

5 Según otra realización favorita, la invención se refiere a una composición lubricante que comprende, preferiblemente que consiste esencialmente en:

- al menos un aceite base,
- al menos un compuesto líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) como se definió anteriormente,
- al menos un detergente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados que tienen un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450 mg de KOH/g.

10 Ventajosamente, según esta realización, la composición lubricante comprende, preferiblemente consiste esencialmente en:

- del 30,0 al 94,0% de al menos un aceite base,
- del 0,05 al 15% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente,

15 • de 1 a 35% de al menos un detergente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados que tienen un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450 mg KOH/g,

y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

Ventajosamente, la composición lubricante comprende, preferiblemente consiste esencialmente en:

- del 50 al 90% de al menos un aceite base,
- 20 • del 1 al 10% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente,
- del 5 al 35% de al menos un detergente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados que tienen un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450,

y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

25 Aceites base

Generalmente, las composiciones de aceites lubricantes según la invención comprenden como primer componente un aceite de viscosidad lubricante, también denominados "aceites base". El aceite base para el uso en la presente memoria puede ser cualquier aceite de viscosidad lubricante actualmente conocido o descubierto posteriormente usado en la formulación de composiciones de aceite lubricante para cualquiera de las siguientes aplicaciones, por ejemplo, aceites de motor, aceites para cilindros marinos, fluidos funcionales tales como aceites hidráulicos, aceites para engranajes, fluidos de transmisión, como por ejemplo fluidos de transmisión automática, lubricantes para turbinas, aceites para motores de pistón principal, lubricantes para compresores, lubricantes para trabajo de metales y otras composiciones de aceites y grasas lubricantes.

35 Ventajosamente, las composiciones lubricantes según la invención son composiciones de aceites lubricantes para motores marinos, preferentemente son composiciones de aceites lubricantes para motores marinos de dos tiempos.

Generalmente, los aceites también denominados "aceites base" utilizados para formular las composiciones lubricantes según la presente invención pueden ser aceites de origen mineral, sintético o vegetal así como sus mezclas. Los aceites minerales o sintéticos generalmente utilizados en la aplicación pertenecen a una de las clases definidas en la clasificación API como se resume a continuación:

	Contenido de sustancias saturadas (porcentaje en peso)	Contenido de azufre (porcentaje en peso)	Índice de viscosidad
Grupo 1 Aceites minerales	<90%	>0,03%	80 ≤ IV < 120
Grupo 2 Aceites hidrocrackeados	≥90%	≤0,03%	80 ≤ IV < 120

## ES 2 972 802 T3

	Contenido de sustancias saturadas (porcentaje en peso)	Contenido de azufre (porcentaje en peso)	Índice de viscosidad
Grupo 3 Aceites hidroisomerizados	$\geq 90\%$	$\leq 0,03\%$	$\geq 120$
Grupo 4	PAOs		
Grupo 5	Otras bases no incluidas en los grupos de bases 1 a 4		

Estos aceites minerales del Grupo 1 se pueden obtener mediante destilación de aceites brutos nafténicos o parafínicos seleccionados, seguida de la purificación de estos destilados mediante métodos tales como extracción con disolventes, desparafinado catalítico o con disolventes, hidrotatamiento o hidrogenación.

- 5 Los aceites de los Grupos 2 y 3 se obtienen mediante métodos de purificación más severos, por ejemplo una combinación de hidrotatamiento, hidrocrqueo, hidrogenación y desparafinado catalítico. Los ejemplos de bases sintéticas de los Grupos 4 y 5 incluyen polialfa olefinas, polibutenos, poliisobutenos y alquilbencenos.

Estos aceites base se pueden usar solos o como una mezcla. Se puede combinar un aceite mineral con un aceite sintético.

- 10 Las composiciones lubricantes de la invención tienen un grado de viscosidad de SAE-20, SAE-30, SAE-40, SAE-50 o SAE-60 según la clasificación SAEJ300.

Los aceites de grado 20 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de entre 5,6 y 9,3 mm<sup>2</sup>/s.

Los aceites de grado 30 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de entre 9,3 y 12,5 mm<sup>2</sup>/s.

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

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

Los aceites de grado 60 tienen una viscosidad cinemática a 100 °C de entre 21,9 y 26,1 mm<sup>2</sup>/s.

Preferiblemente, la composición lubricante es un lubricante para cilindros.

- 20 Ventajosamente, la cantidad de aceite base en la composición lubricante de la invención es del 30% al 99,95% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante, preferiblemente del 40% al 99%, más preferiblemente del 50% al 94%.

### Detergentes

- 25 Los líquidos iónicos basados en guanidinio de fórmula (I), tal como se definieron anteriormente, desempeñan el papel de detergente en la composición lubricante. Tienen la ventaja de permitir el uso de cantidades más bajas de detergentes metálicos. Por tanto, los líquidos iónicos utilizados según la invención dan acceso a composiciones que tienen la capacidad de neutralizar composiciones de combustibles con bajo contenido en azufre y composiciones de combustibles con alto contenido en azufre, pero en ambos casos evitan la formación de depósitos. Según la invención, los líquidos iónicos basados en guanidinio según la invención se utilizan preferentemente en combinación con al menos un detergente que no pertenece a la clase de los líquidos iónicos, preferentemente al menos un detergente metálico.

- 30 Los detergentes, distintos de los líquidos iónicos basados en guanidinio de fórmula (I), son típicamente compuestos aniónicos que contienen una cadena de hidrocarburo lipófila larga y una cabeza hidrófila, en donde el catión asociado es típicamente un catión metálico de un metal alcalino o alcalinotérreo. Los detergentes se seleccionan preferentemente de sales de metales alcalinos o alcalinotérreos (de forma especialmente preferente de calcio, magnesio, sodio o bario), sales de ácidos carboxílicos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, así como sales de fenatos.
- 35 Estas sales metálicas pueden contener el metal en una cantidad aproximadamente estequiométrica con respecto al grupo o grupos aniónicos del detergente. En este caso se habla de detergentes no sobrebasificados o "neutros", aunque también contribuyen a una cierta basicidad. Estos detergentes "neutros" normalmente tienen un BN, medido según la norma ASTM D2896, de menos de 150 mg de KOH/g, o menos de 100 mg de KOH/g, o menos de 80 mg de KOH/g de detergente. Este tipo de detergente denominado neutro puede contribuir en parte al BN de las
- 40 composiciones lubricantes. Por ejemplo, se utilizan detergentes neutros como carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, fenatos, naftenatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo calcio, sodio, magnesio, bario. Cuando el metal está en exceso (cantidad mayor que la cantidad estequiométrica con respecto a los grupos aniónicos del detergente), se trata de los llamados detergentes sobrebasificados. Su BN es elevado, superior a 150 mg de KOH/g de detergente,

típicamente de 200 a 700 mg de KOH/g de detergente, preferiblemente de 250 a 450 mg de KOH/g de detergente. El metal en exceso que proporciona el carácter de un detergente sobrebasificado está en forma de sales metálicas insolubles en aceite, por ejemplo carbonato, hidróxido, oxalato, acetato, glutamato, preferiblemente carbonato. En un detergente sobrebasificado, los metales de estas sales insolubles pueden ser iguales o diferentes a los de los detergentes solubles en aceite. Preferiblemente se seleccionan de calcio, magnesio, sodio o bario. Los detergentes sobrebasificados se presentan así en forma de micelas compuestas de sales metálicas insolubles que los detergentes mantienen en suspensión en la composición lubricante en forma de sales metálicas solubles en el aceite. Estas micelas pueden contener uno o más tipos de sales metálicas insolubles, estabilizadas por uno o más tipos de detergente. Los detergentes sobrebasificados que comprenden un único tipo de sal metálica soluble en detergente se denominan generalmente según la naturaleza de la cadena hidrófoba de este último detergente. Así, se denominarán del tipo fenato, salicilato, sulfonato o naftenato cuando el detergente sea respectivamente fenato, salicilato, sulfonato o naftenato. Los detergentes sobrebasificados se denominan de tipo mixto si las micelas comprenden varios tipos de detergentes, que se diferencian entre sí por la naturaleza de su cadena hidrófoba. El detergente sobrebasificado y el detergente neutro se pueden seleccionar de carboxilatos, sulfonatos, salicilatos, naftenatos, fenatos y detergentes mixtos que combinan al menos dos de estos tipos de detergentes. El detergente sobrebasificado y el detergente neutro incluyen compuestos basados en metales seleccionados de calcio, magnesio, sodio o bario, preferiblemente calcio o magnesio. El detergente sobrebasificado puede estar sobrebasificado con sales metálicas insolubles seleccionadas del grupo de carbonatos de metales alcalinos y alcalinotérreos, preferiblemente carbonato de calcio. La composición lubricante puede comprender al menos un detergente sobrebasificado y al menos un detergente neutro como se definió anteriormente.

Ventajosamente, la composición según la invención comprende del 1 al 35% en peso de detergente, más ventajosamente del 5 al 35%, preferentemente del 8 al 35%, y aún más preferentemente del 10 al 35%, siendo estos porcentajes en peso de detergente, distinto del líquido iónico, con respecto al peso total de la composición lubricante.

Preferiblemente, la composición según la invención comprende del 1 al 35% en peso de detergente, más ventajosamente del 5 al 35%, preferiblemente del 8 al 35%, e incluso más preferiblemente del 10 al 35%, siendo estos porcentajes en peso de detergente neutro y sobrebasificado, distinto del líquido iónico, con respecto al peso total de la composición lubricante, preferiblemente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados que tienen un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450 mg de KOH/g.

Ventajosamente, el porcentaje en peso de los detergentes neutros y sobrebasificados con respecto al peso total del lubricante se elige de manera que el BN aportado por los detergentes neutros y sobrebasificados, distintos del líquido iónico, represente un aporte de como máximo 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, preferiblemente de 5 a 70 miligramos de potasa por gramo de lubricante, más preferiblemente de 20 a 40 miligramos de potasa por gramo de lubricante, al BN total de dicha composición lubricante.

#### Aditivos:

Opcionalmente, es posible sustituir total o parcialmente los aceites base descritos anteriormente por uno o más aditivos espesantes cuya función es aumentar la viscosidad tanto en caliente como en frío de la composición, o por aditivos que mejoran el índice de viscosidad (VI).

La composición lubricante de la invención puede comprender al menos un aditivo opcional, elegido en particular de los utilizados frecuentemente por el experto en la técnica.

En una realización, la composición lubricante comprende además un aditivo opcional elegido de un aditivo antidesgaste, una amina grasa liposoluble, un polímero, un aditivo dispersante, un aditivo antiespumante o una mezcla de los mismos.

Los polímeros son típicamente polímeros que tienen un peso molecular bajo de 2000 a 50 000 Dalton ( $M_n$ ). Los polímeros se seleccionan de PIB (a partir de 2000 Dalton), poliácridatos o polimetacrilatos (a partir de 30 000 Dalton), copolímeros de olefina, copolímeros de olefina y alfa-olefina, EPDM, polibutenos, polialfa-olefina que tiene un peso molecular elevado (viscosidad a 100 °C >150), copolímeros de estireno-olefina hidrogenados o no hidrogenados.

Los aditivos antidesgaste protegen las superficies de la fricción formando una película protectora adsorbida sobre estas superficies. El más utilizado es el ditiofosfato de zinc o ZnDTP. También en esta categoría se encuentran diversos compuestos de fósforo, azufre, nitrógeno, cloro y boro. Existe una gran variedad de aditivos antidesgaste, pero la categoría más utilizada es la de los aditivos de fósforo y azufre como los alquiltiofosfatos metálicos, especialmente los alquiltiofosfatos de zinc, más concretamente los dialquiltiofosfatos de zinc o ZnDTP. Los compuestos preferidos son los de fórmula  $Zn((SP(S)(OR_1)(OR_2))_2$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son grupos alquilo, preferiblemente con 1 a 18 átomos de carbono. El ZnDTP normalmente está presente en niveles aproximadamente del 0,1 al 2% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante. Los aminofosfatos y polisulfuros, incluidas las olefinas sulfuradas, también son aditivos antidesgaste ampliamente utilizados. Opcionalmente se encuentran también aditivos antidesgaste y de extrema presión de nitrógeno y azufre en las composiciones lubricantes, tales como, por ejemplo, ditiocarbamatos metálicos, particularmente ditiocarbamato de molibdeno. Los ésteres de glicerol también son aditivos antidesgaste. Se pueden citar los mono, di y trioleatos, monopalmitatos y monomiristatos.

En una realización, el contenido de aditivos antidesgaste oscila entre el 0,01 y el 6%, preferentemente entre el 0,1 y el 4% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante.

5 Los dispersantes son aditivos muy conocidos utilizados en la formulación de composiciones lubricantes, en particular para aplicaciones en el campo marino. Su función principal es mantener en suspensión las partículas que inicialmente  
 10 están presentes o aparecen en el lubricante durante su uso en el motor. Impiden su aglomeración aprovechando el impedimento estérico. También pueden tener un efecto sinérgico sobre la neutralización. Los dispersantes utilizados como aditivos lubricantes normalmente contienen un grupo polar, asociado con una cadena de hidrocarburo relativamente larga, que generalmente contiene de 50 a 400 átomos de carbono. El grupo polar normalmente contiene al menos un elemento de nitrógeno, oxígeno o fósforo. Los compuestos derivados del ácido succínico son particularmente útiles como dispersantes en los aditivos lubricantes. También se utilizan en particular succinimidias  
 15 obtenidas por condensación de anhídridos succínicos y aminas, ésteres succínicos obtenidos por condensación de anhídridos succínicos y alcoholes o polioles. Estos compuestos pueden tratarse después con diversos compuestos que incluyen azufre, oxígeno, formaldehído, ácidos carboxílicos y compuestos que contienen boro o zinc para producir, por ejemplo, succinimidias boradas o succinimidias 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 que se utilizan como dispersantes en los lubricantes. En una realización de la invención, el contenido de dispersante puede ser superior o igual al 0,1%, preferentemente del 0,5 al 2%, ventajosamente del 1 al 1,5% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante. Es posible utilizar un dispersante de la familia de las PIB-succinimidias, por ejemplo, boronadas o bloqueadas con zinc.

20 Otros aditivos opcionales pueden elegirse de los antiespumantes, por ejemplo los polímeros polares tales como los polidimetilsiloxanos y los poliacrilatos. Pueden seleccionarse también entre los aditivos antioxidantes, por ejemplo los detergentes organometálicos o los tiadiazoles. Estos aditivos son conocidos por los expertos en la técnica. Estos aditivos están generalmente presentes en un contenido en peso del 0,01 al 5% basado en el peso total de la composición lubricante.

25 En una realización, la composición lubricante según la invención puede comprender además una amina grasa liposoluble.

Los aditivos opcionales tales como los definidos anteriormente contenidos en las composiciones lubricantes de la presente invención se pueden incorporar en la composición lubricante como aditivos por separado, en particular mediante la adición por separado de los mismos en los aceites base. Sin embargo, también pueden integrarse en un  
 30 concentrado de aditivos para composiciones lubricantes marinas.

#### Método de producción de una composición lubricante

La presente descripción proporciona un método para producir una composición lubricante, especialmente un lubricante marino, como se describió anteriormente, que comprende la etapa de mezclar el aceite base con el componente líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) como se definió anteriormente, y opcionalmente los aditivos.

#### 35 Propiedades de la composición lubricante

Los componentes que se han descrito anteriormente se formulan para proporcionar una composición que tiene ventajosamente las siguientes características:

Ventajosamente, la composición tiene un valor de número de base total (TBN) según la norma ASTM D2896 superior a 5 mg de KOH/g. Preferiblemente, la composición tiene un valor de número de base total (TBN) de 10 a 140 mg de  
 40 KOH/g, mejor de 15 a 75 mg de KOH/g, más preferiblemente de 20 a 60 mg de KOH/g.

Preferiblemente, la composición lubricante según la invención tiene una viscosidad cinemática a 100 °C superior o igual a 5,6 mm<sup>2</sup>/s e inferior o igual a 21,9 mm<sup>2</sup>/s, preferentemente superior o igual a 12,5 mm<sup>2</sup>/s e inferior o igual a 21,9 mm<sup>2</sup>/s, más preferentemente superior o igual a 14,3 mm<sup>2</sup>/s e inferior o igual a 21,9 mm<sup>2</sup>/s, comprendida ventajosamente entre 16,3 y 21,9 mm<sup>2</sup>/s, en donde la viscosidad cinemática a 100 °C se evalúa según la norma ASTM  
 45 D 445.

Preferiblemente, la composición lubricante según la invención es un lubricante para cilindros.

Aún más ventajosamente, la composición lubricante es un aceite para cilindros para motores marinos diésel de dos tiempos y tiene un grado viscosimétrico SAE-50, equivalente a una viscosidad cinemática a 100 °C comprendida entre 16,3 y 21,9 mm<sup>2</sup>/s.

50 Normalmente, una formulación convencional de lubricante para cilindros para motores diésel marinos de dos tiempos es de grado SAE 40 a SAE 60, preferentemente SAE 50 (según la clasificación SAE J300) y comprende al menos un 50% en peso de un aceite base lubricante de origen mineral y/o sintético, adaptado al uso en un motor marino, por ejemplo del Grupo 1 de la clasificación API.

Estas viscosidades se pueden obtener mezclando aditivos y aceites base, por ejemplo aceites base que contienen bases minerales del Grupo 1 tales como bases Neutral Solvant (por ejemplo 150 NS, 500 NS o 600 NS) y Brightstock. Podrá utilizarse cualquier otra combinación de bases minerales, sintéticas o de origen vegetal, que presenten, en mezcla con los aditivos, una viscosidad compatible con el grado SAE elegido.

- 5 El solicitante descubrió que era posible formular lubricantes para cilindros en los que una parte significativa del BN la proporcionase un líquido iónico basado en guanidinio liposoluble, manteniendo al mismo tiempo el nivel de rendimiento en comparación con las formulaciones estándar con un BN equivalente.

Las prestaciones en cuestión son en particular la capacidad de neutralizar el ácido sulfúrico, medida mediante el ensayo de entalpía descrito en los ejemplos siguientes.

- 10 Gracias al BN alternativo proporcionado por el líquido iónico basado en guanidinio liposoluble, que no forma depósitos duros que provoquen desgaste de las piezas, opcionalmente en combinación con detergentes neutros y sobrebasificados, los lubricantes para cilindros según la presente invención son adecuados tanto para fueloil con alto contenido en azufre como para fueloil con bajo contenido en azufre.

Uso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) y de la composición lubricante que lo comprende

- 15 La invención también se refiere al uso de un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) tal como se definió anteriormente para lubricar motores, preferiblemente motores marinos. Específicamente, la invención se dirige al uso de un líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) como se definió anteriormente para lubricar motores marinos de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, más preferiblemente motores marinos de dos tiempos.

- 20 En particular, el líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) es adecuado para el uso en una composición lubricante, como aceite para cilindros o aceite para sistemas, para lubricar motores de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, más preferiblemente motores de dos tiempos.

La invención se refiere particularmente al uso del líquido iónico basado en guanidinio de la invención como aditivo detergente en una composición lubricante, en particular un lubricante marino.

- 25 En particular, el líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) se usa en una composición lubricante, en particular un lubricante marino, para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la formación de depósitos (efecto de auto-limpieza) y/o para reducir los depósitos ya presentes en las partes internas de un motor marino (efecto de limpieza).

Según otro aspecto de la invención, el líquido iónico basado en guanidinio de la invención se utiliza como aditivo anticorrosión en una composición lubricante, en particular un lubricante marino.

- 30 La invención también se refiere al uso de la composición lubricante anteriormente descrita que comprende el líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) y un aceite base para lubricar motores de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, más preferiblemente motores de dos tiempos.

- 35 En particular, la composición lubricante descrita anteriormente se utiliza en motores marinos, preferiblemente motores marinos de dos tiempos, para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la formación de depósitos (efecto de auto-limpieza) y/o para reducir los depósitos ya presentes en las partes internas de dicho motor marino (efecto de limpieza).

Según otro aspecto de la invención, la composición lubricante de la invención se utiliza en un motor marino, preferiblemente un motor marino de dos tiempos, para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la corrosión.

- 40 La invención también se refiere a un método para lubricar motores marinos de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, más preferiblemente motores marinos de dos tiempos, y dicho método comprende la aplicación a dicho motor marino del líquido iónico basado en guanidinio o de una composición lubricante como se describió anteriormente.

- 45 La invención se refiere particularmente a un método para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la formación de depósitos y/o reducir los depósitos ya presentes en las partes internas de un motor de combustión, en donde dicho método comprende al menos una etapa de aplicación a dicho motor de un líquido iónico basado en guanidinio o de una composición lubricante como se describió anteriormente.

La invención también se refiere a un método para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la corrosión en las partes internas de un motor marino, en donde dicho método comprende al menos una etapa de aplicación a dicho motor de un líquido iónico basado en guanidinio o de una composición lubricante como se describió anteriormente.

- 50 En particular, el líquido iónico basado en guanidinio o la composición lubricante se aplica a la pared del cilindro, normalmente mediante un sistema de lubricación por impulsos o pulverizando el líquido iónico o la composición sobre el grupo de anillos del pistón a través de un inyector para lubricar motores de dos tiempos. Se ha observado que la

aplicación a la pared del cilindro de la composición lubricante según la invención proporciona una mayor protección contra la corrosión y una mejor limpieza del motor.

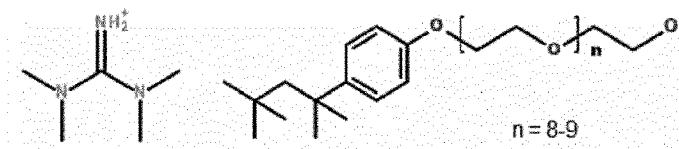
**Ejemplos**

Materiales y métodos:

5 1,1,3,3-tetrametilguanidina (CAS 80-70-6) está disponible en Merck.

Terc-octilfenilpolietoxietanol (CAS 9002-93-1) está disponible en Merck.

I: Síntesis de terc-octilfenilpolietoxietanolato de 1,1,3,3-tetrametilguanidinio (IL1)



10 Se añadieron lentamente 345,6 g (3 moles) de 1,1,3,3-tetrametilguanidina con agitación a 0 °C a 1,5 l de metanol. Se dejó calentar la disolución hasta temperatura ambiente y luego se añadieron lentamente y con refrigeración 1875 g (3 moles) de terc-octilfenilpolietoxietanol durante un periodo de 2 horas usando una bomba de pistón. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo en todo momento por debajo de 20 °C. Después de completar la adición, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, luego se ajustó el pH del medio a pH=11 mediante la adición de 1,1,3,3-tetrametilguanidina o terc-octilfenilpolietoxietanol. A la mezcla se le añadieron 60 ml de carbón activado y se agitó vigorosamente durante 13 horas a temperatura ambiente. El carbón se filtró con un filtro de frita de vidrio y el disolvente se evaporó a 38 °C a presión reducida. El aceite ligeramente amarillo obtenido se secó adicionalmente a 35 °C con un vacío de 10<sup>-2</sup> mbar hasta que el contenido de agua estuvo por debajo del 0,1%, medido mediante valoración de Karl-Fischer.

El número de base de IL1 es 61 mg de KOH/g según la norma ASTM D2896.

20 Prueba de solubilidad:

Para comprobar que el líquido iónico basado en guanidinio es liposoluble se ha realizado la siguiente prueba:

Se introducen 100 ml de la composición lubricante que comprende IL1 y el aceite base en dos tubos de reacción. Uno de los tubos se mantiene a temperatura ambiente (entre 15 y 25 °C) y el otro tubo de reacción se coloca en un horno a 60 °C.

25 Después de tres meses, la composición lubricante de ambos tubos de reacción estaba clara. Por tanto, el líquido iónico IL1 preparado es soluble en el aceite.

II: Preparación de la composición lubricante:

30 Las composiciones lubricantes se preparan mezclando el aceite base con los aditivos enumerados en la Tabla 1 a continuación a 60 °C con las proporciones correspondientes. Los porcentajes corresponden a los porcentajes en peso con respecto al peso total de la composición.

La composición C1 es un ejemplo comparativo. La composición C2 es según la invención.

Tabla 1: formulación de las composiciones lubricantes

Composición	C1	C2
Aceite base <sup>(1)</sup> (%)	89,67	88,97
IL1 (%)		2
Dtg 1 <sup>(2)</sup> (%)	4,6	4
Dtg 2 <sup>(2)</sup> (%)	5,7	5
AF <sup>(3)</sup> (%)	0,03	0,03

## ES 2 972 802 T3

Composición	C1	C2
TBN (número de base total en mg de KOH/g de composición según la norma ASTM D2896)	25,1	23,6
<p>(1) Aceite mineral del Grupo I 600NS que tiene una viscosidad a 40 °C de 112 cSt medida según la norma ASTM D7279.</p> <p>(2) Detergentes: Dtg1: Salicilato de TBN = 225 mg de KOH/g según la norma ASTM D2896, Dtg 2: Fenato de TBN = 260 mg de KOH/g según la norma ASTM D2896.</p> <p>(3) AF: agente antiespumante.</p>		

### III: Método de prueba 1: Resistencia al calor y detergencia de las composiciones lubricantes:

La resistencia al calor de las composiciones lubricantes según la invención se evalúa realizando el ensayo ECBT con aceite envejecido.

- 5 Principio: la resistencia al calor de la composición lubricante C<sub>1</sub> se evaluó así mediante la prueba ECBT con aceite envejecido, mediante la cual se determina la masa de depósitos (en mg) generados en determinadas condiciones. Cuanto menor sea esta masa, mejor será la resistencia al calor y, por tanto, mejor será la limpieza del motor.

Esta prueba simula el comportamiento de la composición lubricante cuando se inyecta en las partes calientes del motor y especialmente en la parte superior del pistón.

- 10 Equipo utilizado: La prueba se realizó a una temperatura de 310 °C. Utiliza vasos de precipitados de aluminio que simulan la forma de los pistones. Los vasos de precipitados se colocaron en un recipiente de vidrio; la composición lubricante se mantuvo a una temperatura controlada de aproximadamente 60 °C. El lubricante se colocó en estos recipientes, que a su vez estaban equipados con un cepillo metálico parcialmente sumergido en el lubricante. Este cepillo se acciona con un movimiento giratorio a una velocidad de 1000 rpm, lo que crea una proyección de lubricante sobre la superficie interior del vaso de precipitados. El vaso se mantuvo a una temperatura de 310 °C mediante una resistencia eléctrica calefactora, regulada por un termopar. Esta proyección de lubricante continuó a lo largo de todo el ensayo durante 12 horas.

Este procedimiento permite simular la formación de depósitos en el conjunto pistón-anillos. El resultado es el peso de los depósitos medido en mg en el vaso de precipitados.

- 20 Se proporciona una descripción detallada de esta prueba en la publicación "Research and Development of Marine Lubricants in ELF ANTAR France- The relevance of laboratory tests in simulating field performance", de Jean-Philippe ROMAN, Marine Propulsion Conference 2000, Ámsterdam, 29-30 de marzo de 2000.

Resultados: el lubricante C<sub>2</sub> según la invención proporciona 267 mg de depósitos mientras que el lubricante comparativo C<sub>1</sub> proporciona 499 mg de depósitos.

- 25 Así, el líquido iónico definido en la presente invención tiene un efecto detergente, ya que permite reducir los depósitos en las piezas de un motor.

### IV: Método de prueba 2: propiedades anticorrosión:

- 30 Equipamiento usado: El aparato utilizado para evaluar la pasivación de los compuestos probados consiste en un vaso de precipitados de tamaño adecuado (generalmente de 500 a 1000 ml), un dispositivo regulador de temperatura, como una placa caliente, y un sistema de soporte de muestras. Se mezclan continuamente 200 ml de lubricante mediante un mecanismo de agitación adecuado, como un agitador magnético u otros. Usando una jeringa dosificadora o una bomba, se añade gota a gota una cantidad bien definida de ácido sulfúrico al lubricante, para exponer las muestras de prueba metálicas a condiciones corrosivas severamente ácidas. Se determina la cantidad de ácido sulfúrico para neutralizar el 90% del TBN del aceite.

- 35 Los efectos de la corrosión se determinan mediante los cambios visuales en la muestra metálica.

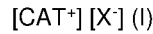
Resultados: Los resultados obtenidos con las composiciones C<sub>1</sub> y C<sub>2</sub> descritas anteriormente se muestran en la Tabla 3 siguiente. La corrosión se clasifica en una escala del 1 al 5. 1 significa que la muestra de prueba está muy corroída y 5 significa que está poco corroída o nada corroída.

Tabla 3:

Composición	C1	C2
Corrosión observada	1	4

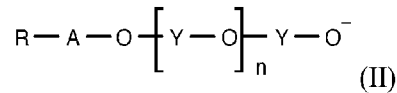
**REIVINDICACIONES**

1. Un compuesto líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I)



en donde  $[\text{CAT}^+]$  representa 1,1,3,3-tetrametilguanidinio

5 y  $[\text{X}^-]$  representa una o más especies seleccionadas de compuestos de fórmula (II):



en donde

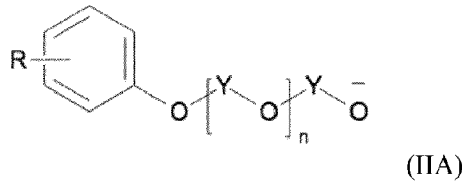
- A representa un grupo arilo que comprende de 6 a 12 átomos de carbono;

10 - R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono;

- Y representa un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y

- n representa un número entero de 1 a 20.

2. El compuesto líquido iónico basado en guanidinio según la reivindicación 1, en donde  $[\text{X}^-]$  responde a la fórmula (IIA):



15 en donde

- R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30 átomos de carbono, grupos arilo que comprenden de 6 a 30 átomos de carbono; R puede estar en posición orto, para o meta;

20 - Y es un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 6 átomos de carbono; y

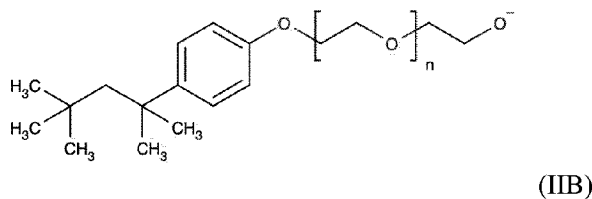
- n es un número entero de 1 a 15, preferentemente de 1 a 12.

3. El líquido iónico basado en guanidinio según la reivindicación 2, en donde en la fórmula (IIA), R se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo o alquenilo lineales o ramificados que comprenden de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 18, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, y R está en posición orto, para o meta.

25 4. El líquido iónico basado en guanidinio según la reivindicación 3, en donde en la fórmula (IIA), R representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, y R está en posición para.

5. El líquido iónico basado en guanidinio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde Y es un grupo alcanodíilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 3 átomos de carbono, y preferiblemente Y es  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ .

30 6. El líquido iónico basado en guanidinio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde  $[\text{X}^-]$  responde a la fórmula (IIB):



en donde n está comprendido entre 4 y 10.

7. El líquido iónico basado en guanidinio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde [X] es polietoxietanolato de terc-octilfenilo con  $n = 8$  o  $9$ .

8. Una composición lubricante que comprende:

- del 30,0 al 99,95% de al menos un aceite base,
- del 0,05 al 15,0% de al menos un líquido iónico basado en guanidinio definido en las reivindicaciones 1 a 7,

y los porcentajes se definen en peso del componente en comparación con el peso total de la composición.

9. La composición lubricante de la reivindicación 8, en donde comprende al menos un detergente seleccionado de detergentes neutros y sobrebasificados distintos del líquido iónico que tienen un número de base total según la norma ASTM D2896 de 20 a 450 mg de KOH/g.

10. La composición lubricante de la reivindicación 9, en donde comprende del 1 al 35% en peso de detergentes neutros y sobrebasificados, distintos del líquido iónico, con respecto al peso total de la composición lubricante.

11. La composición lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el porcentaje en peso del líquido iónico basado en guanidinio de fórmula (I) con respecto al peso total de la composición lubricante se elige de manera que el BN proporcionado por el líquido iónico basado en guanidinio representa al menos el 3% del BN total de dicha composición lubricante.

12. La composición lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, que tiene un valor de número de base total (TBN) según la norma ASTM D2896 superior a 5 mg de KOH/g.

13. Uso del líquido iónico basado en guanidinio definido en las reivindicaciones 1 a 6 como detergente en una composición lubricante, para reducir y/o limitar y/o prevenir y/o retrasar la formación de depósitos o para reducir los depósitos ya presentes en las partes internas de un motor de combustión.

14. Uso del líquido iónico basado en guanidinio definido en las reivindicaciones 1 a 6 como aditivo anticorrosión en una composición lubricante.

15. Método para lubricar un motor marino de dos tiempos y motores marinos de cuatro tiempos, preferiblemente un motor marino de dos tiempos, y dicho método comprende la aplicación a dicho motor marino del líquido iónico basado en guanidinio definido en las reivindicaciones 1 a 6 o la composición lubricante tal como se definió en las reivindicaciones 8 a 12.