

343275



067

PATENTE DE INVENCION

Grupo 4º, Clase 40ª

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ACEITE LUBRICANTE
ANTIACIDO QUE CONTENGA UN COMPUESTO BASICO".

Solicitante: SNAM PROGETTI S.p.A.,
entidad italiana, establecida en
MILANO (Italia), Corso Venezia, 16.

Prioridad: Solicitud de Patente italiana
Nº 20223 Reg.A., depositada en
14 de Julio de 1966.



Es sabido que la lubricación en circuito abierto de los cilindros de los grandes y lentos motores marinos de 2 tiempos, se basa desde hace aproximadamente diez años, en los "aceites antiácidos" caracterizados porque contienen un porcentaje muy elevado de aditivos que frecuentemente sobrepasa el 25% en peso.

La razón de la utilización de estos aceites depende del tipo de combustible empleado. Para reducir los gastos de funcionamiento, estos motores son alimentados con combustibles líquidos pesados de alto porcentaje de azufre (alrededor del 4% en peso o más). Es evidente que en estas condiciones los productos ácidos de la combustión, principalmente el ácido sulfúrico, deben ser neutralizados para que no tengan tiempo de corroer el metal de la camisa del cilindro al entrar en contacto con ella.

Aunque la función de neutralización es aparentemente la más importante en estos aceites, hay que tener en cuenta que el aceite, junto con esta función, debe ser lógicamente al mismo tiempo lubricante y detergente, puesto que los sedimentos y los productos de la degradación térmica del combustible y del mismo lubricante no deben acumularse y adherirse en los lugares en que es preciso mantener las partes mecánicas en libre movimiento.

La zona más crítica bajo este punto de vista es la de las ranuras del émbolo destinadas a recibir los aros, en donde en presencia de las sustancias pegajosas y de los productos alquitranados procedentes de la descomposición, es posi-



ble que el aro del émbolo quede agarrotado completa o par-
cialmente, escapando entonces a su función de asegurar la
estanqueidad y resultando a causa de ello más afectado por
los esfuerzos mecánicos. Es sabido que un inconveniente, que
5 se presenta frecuentemente en muchos aceites antiácidos, es
consecuencia directa de la necesidad de tener un alto conte-
nido de aditivos y consiste en la formación de grandes can-
tidades de residuos derivados de los propios aditivos. La
cantidad y el estado físico de dichos residuos puede ser de-
10 terminante del buen funcionamiento del motor ya que las lum-
breras y las válvulas de barrido y escape no deben ser obs-
truídas con material duro de difícil eliminación.

La dureza y la tendencia a aglomerarse de los residuos
del aceite, unidas a las características físicas de los com-
15 bustibles, dan lugar a abrasiones y rayados en la superficie
lateral del émbolo, en los aros y en la camisa del cilindro.

De lo arriba expuesto, se desprende que un aceite antiá-
cido debe ser el resultado de una adecuada combinación de un
cierto número de componentes, cada uno de los cuales debe
20 cumplir una función definida que no debe interferir con las
funciones de los otros aditivos, sino que por el contrario y
si ello es posible, mejorarlas.

Por lo que respecta a la función detergente, los aditi-
vos de los aceites antiácidos para motores marinos son muy
25 similares a los que contienen los aceites para motores con
cilindros de menor cubillaje, cabiendo destacar como diferen-
cia la función de neutralización, que generalmente afecta a

343275



las sales cálcicas o magnésicas de ácidos orgánicos o de débiles ácidos inorgánicos.

Es sobradamente conocido, en el campo de la preparación de aditivos complejos y equilibrados para aceites antiácidos, 5 el proceso de adicionar a los aceites sulfonatos básicos en exceso de calcio de origen natural o sintético (alkaril sulfonatos), los cuales contienen calcio en forma de finísima dispersión de carbonato cálcico.

La dispersión obtenida es tal que el producto parece 10 estar enteramente disuelto en el aceite y es aparentemente soluble también en la mayoría de los disolventes orgánicos conocidos, excepto la acetona.

Los procedimientos de preparación de estas dispersiones son bien conocidos, tanto los que emplean sulfonatos con un 15 peso molecular definido, como los que utilizan derivados cálcicos de complejos fenólicos y sulfofenólicos, los cuales son de por sí también agentes anticorrosivos y cuando están adecuadamente salificados, son también detergentes y dispersantes.

Es sabido que algunos fabricantes de dichos aditivos 20 están interesados en tratarlos de modo que los residuos de su degradación térmica resulten deleznable y por lo tanto fácilmente extraíbles por medio de las corrientes de aire empleadas en la sobrealimentación y el barrido de los gran- 25 des motores marinos.

Uno de los sistemas más corrientemente utilizado en el campo de la lubricación para este fin consiste en mezclar

343275



1967

aditivos con dos bases diferentes. Usualmente el magnesio es el elemento cuyos derivados orgánicos (generalmente del tipo organometálico), solubles en aceite, se adicionan a los del calcio con el fin de que los residuos duros que
5 usualmente se derivan de la degradación térmica de las sales cálcicas se conviertan en más deleznales y menos aglomerables por la simultánea formación de los residuos derivados de los compuestos organometálicos del magnesio.

Sin embargo hay que hacer notar que por motivos econó-
10 micos el uso de los derivados organometálicos del magnesio es normalmente reducido al mínimo.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición lubricante antiácida para la lubricación en
15 circuito abierto de los cilindros de los grandes motores marinos de marcha lenta de dos tiempos, de manera que las propiedades lubricante, neutralizadora y detergente resulten debidamente equilibradas y los residuos y aglomerados sean
20 suficientemente extraíbles y deleznales.

Otro objetivo de esta invención consiste en conseguir lo
20 anteriormente mencionado sin el empleo de derivados organometálicos del magnesio.

Se ha descubierto que los objetivos mencionados se consiguen con las composiciones según la presente invención que consisten en un derivado cálcico del ácido sulfónico o de
25 sulfonatos alquil-aril cálcicos, de un ácido orgánico o salificado con un metal alcalinotérreo, teniendo dicho ácido orgánico una cadena de átomos de carbono saturada o no saturada



que comprenda de 10 a 30 átomos de carbono de un derivado cálcico de la misma o de los fenoles o sulfofenoles libres o salificados, los cuales aportan la función anticorrosiva o también la función de neutralización según los casos, de un compuesto dispersante que consta de los productos de condensación del óxido de etileno y de nonil fenol en el cual la proporción de ambos compuestos condensados oscila desde 4:1 hasta 12:1, estando el conjunto de la composición homogeneizado y dispersado en el aceite mineral.

10 La composición según la presente invención es como sigue y los intervalos cuantitativos de sus componentes tienen límites lo suficientemente amplios en correspondencia con la demanda de productos con un número total básico variable de acuerdo con los campos de aplicación, en los que dichos lubricantes se emplean:

	CaO	0,7 al 2% en peso
	Acido oléico	2 al 15% en peso
	Sulfonatos de calcio neutros o básicos en exceso	5 al 13% en peso
	Oxido de etileno	1 al 5% en peso
20	Glicerina	0,1 al 3% en peso
	Lanolina	0,1 al 3% en peso
	Sulfofenatos y fenatos complejos o sus derivados cálcicos	0,05 - 25% en peso
	Aceite mineral	Resto

25 La presencia de dicha cantidad de ácido oléico está justificada tanto por las ventajas que producen sus derivados cálcicos, los cuales mejoran las propiedades lubricantes



del aceite, como por el bajo coste del propio ácido oléico.

El alto contenido en sulfofenoles y fenoles complejos libres o en forma de sales de metales alcalinotérreos se debe al hecho de que algunos de dichos productos pueden desempeñar, en forma de sales alcalinotérreas, la función de agentes neutralizadores a la vez que las de agentes antioxidantes y anticorrosivos. Mediante una serie de ensayos llevados a cabo con aparatos del tipo Mc Kee (que consisten esencialmente en un plato metálico calentado sobre el que es reciclado el aceite para producir una alteración por oxidación, siendo así posible, después de la comprobación, obtener conclusiones sobre el estado del aceite y sobre el porcentaje y la naturaleza de los residuos, los cuales se depositan en el mismo plato) y utilizando las observaciones efectuadas en motores marinos durante su funcionamiento en condiciones normales, fue posible comprobar un buen comportamiento de la composición según la presente invención. Particularmente resultó (principalmente en los ensayos con el aparato Mc Kee), que el peso molecular de los sulfonatos alquil arílicos más apropiado para proporcionar derivados cálcicos, aptos para contribuir eficientemente a estabilizar una basicidad en exceso muy elevada, es de alrededor de 500. Para la preparación de dichos ácidos alquil aril sulfónicos se siguieron los métodos convencionales de sulfonación.

Además de los sulfonatos básicos en exceso, es posible adicionar al aceite los fenoles y los sulfofenoles, ya sean libres o en forma de derivados cálcicos.

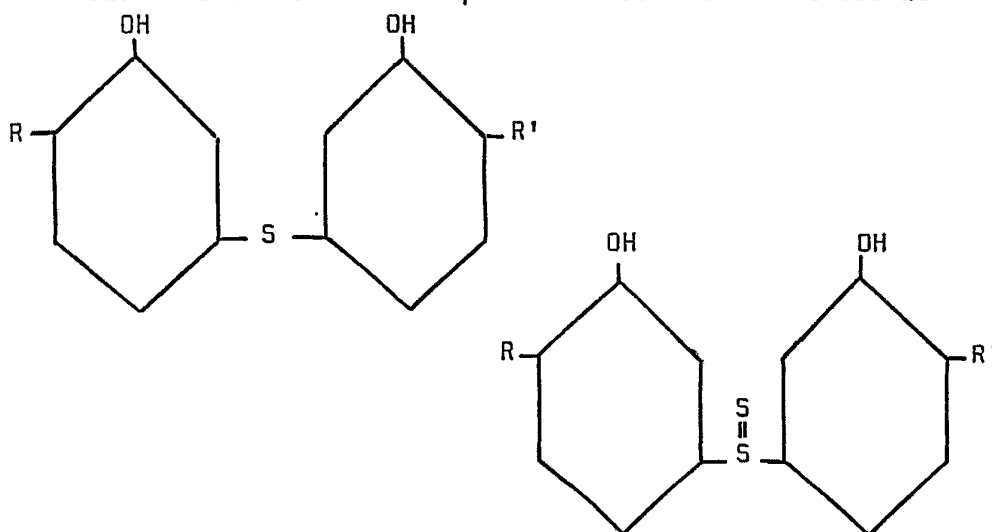
343275



1967

En el caso de que estén libres, desempeñan tan sólo la función antioxidante-anticorrosiva, en tanto que desempeñan también la función de neutralización cuando están salificados con un metal alcalinotérreo.

5 Los sulfofenoles más empleados y más eficientes son los siguientes, caracterizados porque poseen en la molécula dos núcleos aromáticos unidos por uno o dos átomos de azufre



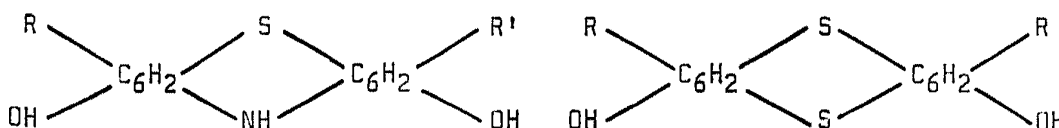
Mientras que el azufre acrecienta las propiedades anti-
corrosivas de este producto, la longitud de las cadenas ra-
10 mificadas puede afectar a la solubilidad del mismo producto.

Los fenoles de la presente invención son, o los más sim-
ples de la fórmula $R-C_6H_4$, o los que tienen en el núcleo va-
rios sustituyentes, o bien los que tienen dos núcleos o
más y con cadenas sustituyentes unidas, además de por el
15 azufre, también por enlaces de amonio, fósforo y derivados
del cloro etc. Los sulfofenoles, exceptuando los que tienen
la fórmula general anteriormente mencionada, son todos aqué-
llos en los que varía la estructura y el tipo de enlace de

343275



ambos anillos con introducción de nuevos elementos o grupos de elementos, siendo posible reforzar la unión entre ambos núcleos, como en los siguientes compuestos:



con varios substituyentes ya sea en los núcleos, ya sea en las cadenas ramificadas o bien en los propios enlaces.

Queda bien entendido que los ejemplos arriba mencionados no tienen valor limitativo, sino únicamente ilustrativo en lo que se refiere a los diversos productos derivables de fenoles, ya sea comprendiendo un solo núcleo aromático o bien comprendiendo dos o más núcleos.

A título ilustrativo de la invención, pero no restrictivo, se describe a continuación un proceso de preparación:

Se mezclan de 2 a 15 partes en peso de ácido oléico comercial con una cantidad de un aceite mineral substancialmente de base nafténica con un índice de viscosidad medio a 50°C de 7 a 8 grados Engler, se agita hasta obtener una mezcla homogénea con 0.7 a 2 partes en peso de CaO, 0.1 a 2 partes en peso de glicerina, 0.1 a 3 partes en peso de lanolina y se adiciona a todo ello un exceso de agua bajo agitación.

La mezcla se calienta espontáneamente a medida que la

343275



1967

reacción entre el óxido cálcico y la olefina va progresando.

Cuando se llega a obtener una masa endurecida y viscosa se añaden de 0'05 a 25 partes de sulfonato o fenato complejo bajo un lento calentamiento con el fin de eliminar el
5 agua y completar la reacción de saponificación.

Cuando el agua se ha evaporado en su mayor parte y la masa comienza a volverse transparente, se añaden al conjunto de 5 a 13 partes de sulfonato cálcico y de 1 a 5 partes de productos de la condensación del nonil fenol y del óxido de
10 etileno.

Se obtiene así un líquido viscoso y amarronado. Se continúa calentando para aumentar lentamente la temperatura hasta 130°C. Cuando el agua se ha evaporado completamente, se añade el resto del aceite mineral hasta llegar al número bá-
15 sico total requerido.

El aceite, obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito, después de ser enfriado hasta la temperatura ambiente en los países con un clima frío o templado y por lo menos hasta 20° ó 25°C en los países con un clima caluroso, está
20 listo para ser utilizado.

N O T A:

343275



N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de ponerlo en práctica, se hace constar que todo cuanto no altere, cambie o modifique su principio fundamental puede quedar sometido a variaciones de detalle. También se hace constar que esta invención corresponde a la descrita en la Solicitud de Patente N^o 20223 Reg. A., depositada en Italia en 14 de Julio de 1966, cuya prioridad se reivindica de acuerdo con los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo esencial y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años, lo que queda resumido en las siguientes reivindicaciones:

1^a.- Procedimiento para la obtención de un aceite lubricante antiácido que contenga un compuesto básico, caracterizado por la reacción de un óxido y de un metal alcalinotérreo, de un ácido orgánico soluble en aceite, de un sulfonato neutro o básico en exceso de un metal alcalinotérreo, de un fenato complejo y/o sulfofenato, siendo solubilizado y estabilizado dicho compuesto en el aceite mineral en presencia de glicerina y lanolina.

2^a.- Procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque el ácido orgánico soluble en aceite, preferiblemente ácido oléico, se utiliza en una proporción de 2 a 15% en peso, el óxido de metal alcalinotérreo, preferiblemente óxido cálcico, se utiliza en una proporción de 0'7 a 2% en peso, el sulfonato neutro o básico en exceso de un metal alcalinotérreo, preferiblemente sulfonato de calcio



neutro o básico en exceso, se utiliza en una proporción de 5% a 13% en peso, la glicerina se utiliza en una proporción de 0'1 a 2% en peso y la lanolina en una proporción de 0'1 a 3% en peso, el antioxidante del tipo sulfofenato y el fenato cálcico complejo se utilizan en una proporción de 0'05 a 25% en peso y el agente activo superficialmente, preferiblemente basado en los productos de condensación de óxido de etileno y nonil fenol, se utiliza en una proporción de 1 a 5% en peso.

10 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque comprende las operaciones de mezclar de 2 a 15 partes en peso de ácido oléico comercial con una cierta cantidad de aceite mineral que posea un índice de viscosidad de 7+8 grados Engler a 50°C; de agitar la mezcla hasta obtener una mezcla homogénea; de adicionar durante 15 la agitación de 0'7 a 1 partes en peso de glicerina, de 0'1 a 3 partes en peso de lanolina y agua; de añadir a la masa endurecida y viscosa obtenida de 0'05 a 25 partes en peso de sulfofenoles o fenoles libres o formando sales con un metal 20 alcalinotérreo, preferiblemente formando sales cálcicas, de adicionar de 5 a 13 partes en peso de sulfonato cálcico y de 1 a 5 partes de productos de condensación de nonil fenol-óxido de etileno, de calentar, cuando el agua se ha evaporado y la masa comienza a volverse transparente, hasta 130°C y 25 cuando el agua se ha evaporado, de añadir aceite mineral hasta alcanzar el número básico total requerido.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª,

343275



caracterizado porque el antioxidante es sulfofenato cálcico.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el antioxidante es fenato cálcico complejo.

5 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el antioxidante es una mezcla de fenato cálcico complejo y sulfofenato cálcico.

7ª.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE UN ACEITE LUBRICANTE ANTIACIDO QUE CONTENGA UN COMPUESTO BASICO,
10 tal y como queda descrito y reivindicado en la presente memoria que consta de trece hojas mecanografiadas por una sola cara.

BARCELONA, 8 de Julio de 1967.

SNAM PROGETTI S.p.A.
P.P.

J. GOMEZ-ACEBO Y MODET
p. Firmado: W. Stöbber-Signer

343275