

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 691**

51 Int. Cl.:
C10M 133/00 (2006.01)
C10M 159/18 (2006.01)
C07F 11/00 (2006.01)
C10N 10/12 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04759821 .4**
96 Fecha de presentación: **08.04.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1618172**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.01.2006**

54 Título: **Composiciones de aceite lubricante que comprenden wolframato de di-tridecilamonio**

30 Prioridad:
22.04.2003 US 464541 P
05.11.2003 US 517604 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

73 Titular/es:
R.T. VANDERBILT COMPANY, INC.
30 WINFIELD STREET
NORWALK CONNECTICUT 06855, US

72 Inventor/es:
TYNIK, Robert, J.

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 380 691 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

Composiciones de aceite lubricante que comprenden wolframato de di-tridecilamonio

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION***Campo de la invención***

10 La presente invención se refiere a aditivos lubricantes para impartir propiedades antifricción y antidesgaste. En particular, la invención se refiere a composiciones lubricantes que contienen 0,05 a 2,0% en peso de wolframato de di-tridecilamonio.

Técnica anterior

15

El desarrollo de lubricantes representa un sector importante de la tecnología encaminado a encontrar modos de reducir el rozamiento entre componentes en movimiento en contacto en diversos dispositivos mecánicos. El desgaste mecánico de estos componentes se ve fuertemente acelerado por el rozamiento, incrementando con ello el coste de hacer funcionar dispositivos mecánicos. En el contexto de los motores tales como motores para automoción, el uso de lubricantes para reducir el rozamiento interno en el motor tiene el beneficio añadido de reducir los requisitos energéticos del motor. Este rozamiento aumenta la potencia requerida para efectuar el movimiento, incrementando con ello el consumo de combustible y disminuyendo el kilometraje. Se aprecia ahora claramente que es ventajoso utilizar lubricantes para minimizar el rozamiento en muchos tipos de dispositivos mecánicos.

20

25

Los aditivos antifricción realizan sus funciones por diferentes mecanismos físicos o químicos. Por lo tanto, en el contexto de lubricar motores internos, es especialmente deseable que el aditivo posea otras propiedades funcionales tales como las asociadas con reducir el desgaste físico de los componentes mecánicos.

30

Ditiocarbamato de molibdeno se utiliza actualmente como un aditivo a los aceites lubricantes para impartir propiedades antidesgaste y anti-rozamiento. Aun cuando esta composición es eficaz, se requiere una cantidad relativamente alta de la composición para conseguir las propiedades deseadas. Por lo tanto, existe el deseo de compuestos que logren un efecto igual o mejor, pero que requieran una cantidad menor de aditivo.

35

El documento US-A-3 290 245 describe sales orgánicas de molibdeno u orgánicas de wolframio preparadas a partir de disoluciones acuosas de ácido molibdénico o wolfrámico bajo reacción con alquil-aminas que se utilizan en composiciones lubricantes.

El documento DE-B-10 95 973 describe sales amínicas de ácido molibdénico y aminas orgánicas y composiciones lubricantes que las contienen.

40

Los documentos EP-A 0 757 093 y US-A-4 692 258 describen sales de molibdeno de aminas orgánicas y composiciones lubricantes que las contienen.

SUMARIO DE LA INVENCION

45

La invención se refiere a una composición lubricante que comprende wolframato de di-tridecilamonio añadido a un aceite a una concentración final de 0,05 a 2,0% en peso, basado en el peso total de la composición lubricante. En síntesis, wolframato de di-tridecilamonio se forma mediante reacción de un ácido wolfrámico hidratado con di-tridecilamina.

50

DESCRIPCIÓN DETALLADA

En lo que sigue se describe el procedimiento. Se muestra la preparación de wolframato de di-tridecilamonio, que es el producto de reacción de un ácido wolfrámico hidratado de fórmula $WO_4H_2 \cdot H_2O$ y di-tridecilamina.

55

Un ejemplo particular del procedimiento es como sigue: wolframato sódico dihidrato (66,0 g, 0,200 moles) se disuelve en agua (150 g). El wolframato sódico dihidrato se puede utilizar per se como el material de partida o se

5 puede preparar haciendo reaccionar trióxido de wolframio con hidróxido de sodio, u otros métodos conocidos. Una disolución de ácido sulfúrico al 96% (20,6 g, 0,202 moles) disuelta en agua (50 g) se añade luego lentamente con buena agitación a la disolución de wolframato sódico dihidrato para generar ácido wolfrámico hidratado. La temperatura no es crítica para esta reacción y puede variar desde aproximadamente 10-70 grados C, siendo un intervalo preferido de aproximadamente 20-50 grados C.

10 Es importante que se prepare el ácido wolfrámico hidratado, ya que el hidrato es apreciablemente soluble en agua y, a pesar de que algo de él puede precipitar en solución, precipita en una forma muy finamente dividida. Tanto el material disuelto como el material precipitado se encuentran en una forma que reaccionará rápidamente y por completo en la siguiente etapa cuando se añade la amina. También se puede utilizar ácido wolfrámico sólido, pero la reacción con aminas es mucho más lenta y requiere tiempos de calentamiento prolongados debido al tamaño de partículas mucho mayor.

15 Después de haberse generado ácido wolfrámico hidratado, se añade un disolvente orgánico, p. ej. heptano (100 g), seguido de di-tridecilamina (77,7 g, 0,20 moles) utilizando una buen agitación durante las adiciones. La temperatura no es crítica para esta reacción, que es ligeramente exotérmica, y puede variar de aproximadamente 10-70 grados C, siendo un intervalo preferido de aproximadamente 20-50 grados C. La mezcla de reacción se calienta luego a reflujo durante aproximadamente 30 minutos para asegurar una conversión completa. El tiempo de reflujo puede variar de acuerdo con la amina específica que se esté utilizando. En el presente ejemplo específico para preparar producto de wolframato de di-tridecilamonio, era eficaz un tiempo de reflujo de 30 minutos.

20 Después de haberse completado el período de reflujo, la mezcla se transfiere a un embudo separador, y se deja que las dos fases se separen en una capa de producto superior y una capa de sulfato sódico acuosa inferior. La capa inferior se separa por drenaje y luego la capa de producto se incorpora por drenaje en un matraz de fondo redondo. La capa de producto se evapora por rotación para separar el heptano y cualesquiera trazas de agua, dejando 126,0 g de un líquido viscoso. Después, este líquido se filtra en caliente (80-90°C) para separar cualesquiera pequeñas cantidades de material sólido tales como cristales de sulfato sódico, dejando un producto líquido transparente, viscoso y amarillo pálido.

25 Las cantidades de los materiales de partida no deberían variarse tanto como para afectar negativamente a la calidad o al rendimiento del producto. Sin embargo, dado que el material de partida wolframio es el más costoso, los otros materiales de partida se utilizan normalmente en un pequeño exceso para asegurar que se consuma la totalidad del wolframio.

30 La invención se refiere a composiciones lubricantes que contienen dichos productos de reacción. A partir de los datos que figuran a continuación, se observa que los compuestos serán particularmente útiles para potenciar la reducción del rozamiento y las propiedades antidesgaste de lubricantes cuando se añaden a composiciones lubricantes en una cantidad de 0,05 a 2,0% en masa y, más preferiblemente, de 0,09 a 0,5% basado en el peso de la composición lubricante. Se espera que los productos utilizados tengan un efecto anti-oxidación positivo, y que también puedan actuar como agentes de presión extrema. Por motivos de facilidad de incorporación en la formulación lubricante, el producto de reacción se puede disolver en o diluir con un diluyente compatible con la formulación lubricante. El aceite base de los lubricantes se puede seleccionar a partir de aceites nafténicos, aromáticos, parafínicos, minerales y sintéticos. Los aceites sintéticos se pueden seleccionar, entre otros, de polímeros de alquileno, polisiloxanos, ésteres de ácido carboxílico y poliglicol-éteres.

35 Las composiciones lubricantes pueden contener los ingredientes necesarios para formular la composición tales como, por ejemplo, emulsionantes, dispersantes y mejoradores de la viscosidad. Las grasas se pueden preparar añadiendo espesantes tales como, por ejemplo, sales y complejos de ácidos grasos, compuestos de poliurea, arcillas y complejos de amonio cuaternario y bentonita. Dependiendo del uso pretendido del lubricante, se pueden añadir otros aditivos funcionales para reforzar una propiedad particular del lubricante. Las composiciones lubricantes pueden contener, además, agentes de presión extrema, pasivadores de metales, inhibidores de la herrumbre, dispersantes y otros antioxidantes y agentes antidesgaste conocidos.

55 Datos experimentales

Se evaluó BT-521-85A (wolframato de di-tridecilamonio al 50% (que es el producto de reacción de ácido

wolfrámico hidratado y di-tridecilamina) en aceite Uninap 100 SD). Los resultados se comparan con el aditivo Molyvan[®] 822 (ditiocarbamato de molibdeno al 50%, disponible de R.T. Vanderbilt Company, Inc.).

5 En la Tabla 1, el coeficiente de rozamiento para el compuesto wolframato de di-tridecilamonio se evaluó y comparó con un reductor del rozamiento actualmente utilizado, ditiocarbamato de molibdeno. Los datos demuestran una mejora en el coeficiente de rozamiento para el compuesto de wolframio utilizado de la invención en comparación con el aceite base sin un aditivo. Aun cuando la mejora no es tan grande como para MoDTC, es importante observar que la cantidad de compuesto de wolframio necesaria para conseguir una mejora en el efecto de reducción del rozamiento es solamente 1/3 de la cantidad de MoDTC necesaria para suministrar una cantidad equivalente de metal sobre una base de ppm. Se observa que tanto el compuesto de W como el MoDTC se utilizaron a una dilución del 50%.

TABLA 1

Porcentaje en masa

	A	B	C
BT-521-85A (al 14,8% en peso)	0,46	-	-
Molyvan [®] 822 ditiocarbamato de molibdeno (5,1% de Mo)	-	1,37	-
Aceite de motor prototipo GF-4	99,54	98,63	100
ppm de W o Mo (aproximadas)	700	700	700
Bola sobre disco ASTM D5707 SRV; 50 N, 50 N, 50 Hz; carrera de 1 mm 80°C; 30 m; Coeficiente de rozamiento final:	0,111	0,054	0,134
Aspecto de la mezcla de aceites después de mezclar a TA	transparente	transparente	transparente
después de 7 días a TA	transparente	transparente	transparente

15 En la Tabla 2 se compararon las propiedades antidesgaste para el compuesto de W utilizado de la invención y el compuesto MoDTC de la técnica anterior. Se puede observar que el compuesto W proporciona una excelente protección antidesgaste que está a la par con la de MoDTC, aun cuando sólo requiere 1/3 de la cantidad del compuesto de W en comparación con MoDTC. También se observa que el comportamiento antidesgaste del compuesto de W no mejora necesariamente al aumentar la cantidad en el compuesto lubricante de 0,46 a 0,93% en masa del compuesto diluido (0,23 a 0,465% sobre la base del compuesto de W per se).

TABLA 2

Porcentaje en masa

	A	B	C	D	E	F	G
BT-521-85A (al 14,8% en peso)	0,46	-	-	0,46	-	0,93	-
Molyvan® 822 ditiocarbamato de molibdeno (5,1% de Mo)	-	1,37	-	-	1,37	-	-
Uninap 100 SD + ditioposfato de zinc (0,1% de P)	99,54	98,63	100				
Exxon® Blend ISO 220	-	-	-	99,54	98,63	99,07	100
ppm de W o Mo (aproximadas)	700	700	0	700	700	1.400	0
Bola sobre disco ASTM D5707 SRV; 50 N, 50 Hz; carrera de 1 mm 80°C; 2 horas Coeficiente de rozamiento final:	0,110	0,060	0,121	-	-	-	-
Desgaste de 4 bolas ASTM D-4172 1200 rpm 75°C 1 h @ 40 kgf, mm	-	-	-	0,44* 0,48*	0,52	0,45	1,42
Aspecto de la mezcla de aceites después de mezclar a TA día siguiente @ TA	nebulosa turbia	trans- parente trans- parente	transpa- rente transpa- rente	nebulosa turbia	trans- parente trans- parente	nebulosa turbia	transpa- rente transpa- rente

5 * se realizaron dos ensayos para la formulación 4

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición lubricante, que comprende
- 5 (a) una cantidad principal de un aceite lubricante, y
(b) 0,05 a 2,0% en peso, basado en el peso total de la composición lubricante, de wolframato de di-tridecilamonio, que es el producto de reacción de un ácido wolfrámico hidratado de fórmula $WO_4H_2 \cdot H_2O$ y di-tridecilamina.
- 2.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en donde la concentración del wolframato de alquilamonio oscila entre 0,09 y 0,5% en peso.
- 10 3.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en donde el ácido wolfrámico hidratado es el producto de reacción de un wolframio sódico dihidrato de fórmula $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ y un ácido.
- 15 4.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en donde el producto de reacción de ácido wolfrámico hidratado y la di-tridecilamina se forma mediante reflujo.