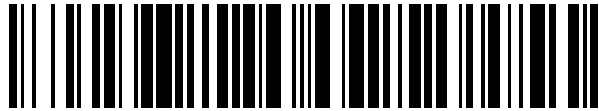


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 924**

51 Int. Cl.:

C10M 169/04 (2006.01)
C10N 10/04 (2006.01)
C10N 20/02 (2006.01)
C10N 30/12 (2006.01)
C10N 30/10 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 30/14 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2009 E 09739458 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2012 EP 2274408**

54 Título: **Composiciones lubricantes para turbinas eólicas basadas en polialquilenglicol**

30 Prioridad:

28.04.2008 US 48410 P

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

01.03.2013

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC. (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**GREAVES, MARTIN;
VALENZUELA, MICHELLE y
ZWEIFEL, DANIEL**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 396 924 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 lubricantes para turbinas eólicas basadas en polialquilenglicol.

Referencia a las solicitudes relacionadas.

5 Esta solicitud es una solicitud no provisional que reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional de EE.UU. nº 61/048.410, presentada el 28 de abril de 2008, titulada "POLYALKYLENE GLYCOL-BASED WIND TURBINE LUBRICANT COMPOSITIONS".

Esta invención se refiere a composiciones lubricantes. Más en particular, la invención se refiere a una composición lubricante basada en polialquilenglicol (PAG) que puede ser útil en condiciones mecánicas y medioambientales extremas, tales como las que experimentan las cajas de engranajes de las turbinas eólicas.

10 Aunque se conocen desde hace miles de años, ahora con el aumento del coste de las fuentes de energía basadas en carbón y petróleo las turbinas eólicas tienen cada vez más interés. Este interés se ha vuelto particularmente importante desde los años 70, cuando la Organización de Países Exportadores de Petróleo (OPEP) declaró el primer embargo de petróleo que produjo un aumento notable del precio del petróleo. Hoy en día, países como Alemania, España, Dinamarca y Estados Unidos se centran más y más en la generación de una parte significativa de sus necesidades energéticas usando turbinas eólicas, que ofrecen una generación de electricidad sustancial, en algunos sitios compitiendo con las plantas generadoras nucleares, con un impacto medioambiental relativamente pequeño.

20 Una turbina eólica típica incluye, entre otras piezas, una caja de engranaje que alberga engranajes que conectan un eje de baja velocidad con un eje de alta velocidad. Estos ejes permiten que las velocidades de rotación varíen desde 40 revoluciones por minuto (rpm) - 60 rpm a 1.500 rpm - 1.800 rpm, representando este último intervalo una velocidad de rotación necesaria para la mayoría de los generadores para producir electricidad. Aunque las turbinas eólicas tienen un impresionante historial de fiabilidad, cuando se producen fallos, a menudo tienen su origen en fallos en los rodamientos de la caja de engranaje. Los rodamientos deben soportar cargas extremadamente altas, con cambios constantes de los requisitos de funcionamiento. Por ejemplo, en algunas condiciones de operación, los rodamientos tienen que llevar cargas de tamaño medio a velocidades bajas, mientras que en otro sitio los rodamientos tienen que llevar cargas mucho menores pero a velocidades mucho más altas. Además, los vientos flojos requieren que los rodamientos lleven cargas altas a velocidades bajas. Estas condiciones que varían constantemente en la caja de engranaje se combinan con condiciones medioambientales a menudo rigurosas, tales como altas temperaturas, agua, oxígeno, y sales que contribuyen a la corrosión y desgaste de los rodamientos, con resultados indeseables. O bien los lubricantes se degradan, es decir, disminuye la viscosidad cinemática (KV), y se produce un fallo por fatiga por contacto, o el sistema requiere un intervalo de tiempo corto de purgado del aceite no deseado, lo que significa que la turbina está desconectada durante una cantidad de tiempo inaceptable.

35 Como se describe en Deirdra Barr; Modern Wind Turbines : A Lubrication Challenge; Machinery Lubrication Magazine [online]; 4-December 2002; en general, las formulaciones lubricantes para cajas de engranajes de turbinas eólicas ahora generalmente incluyen aceites sintéticos, en lugar de naturales. Los aceites sintéticos en general usan ésteres, polialfaolefinas (PAO), combinaciones de PAO y ésteres, y polialquilenglicoles. Las PAO a menudo proporcionan un índice de viscosidad (VI) alto y un punto de fluidez bajo, que soportan intervalos amplios de temperatura de funcionamiento. Los PAG ofrecen mejor resistencia a la micropicadura, pero en algunos casos pueden ser incompatibles con revestimientos y/o materiales de sellado. Los planteamientos recientes para este reto pueden incluir los siguientes.

Un planteamiento descrito en la publicación de la solicitud de patente de Estados Unidos (USPAP) 2005/009409 de Devlin et al., es una composición lubricante que comprende un compuesto que contiene azufre, un compuesto que contiene fósforo, un compuesto modificador del rozamiento de tipo alquilenamina, un compuesto dispersante que contiene nitrógeno básico, y un diluyente o aceite base.

45 Otro planteamiento descrito en el documento USPAP 2006/0276355 de Cary et al., es una composición lubricante que comprende al menos (\geq) 2 aceites base, preferiblemente aceites base sintéticos, uno con una viscosidad cinemática a 100 grados centígrados ($^{\circ}\text{C}$) ($\text{Kv}_{100^{\circ}\text{C}}$) mayor de ($>$) 100 centistokes (cSt) y un segundo con una Kv a 100°C menor de ($<$) 10 cSt. Las composiciones pueden incluir una variedad de aditivos tales como los disponibles en diferentes paquetes comerciales de aceite para engranajes.

50 El documento USPAP 2005/0000410, también de Devlin et al., describe composiciones lubricantes descritas como adecuadas para usar en cajas de engranajes de turbinas eólicas. Las composiciones comprenden un compuesto que contiene azufre, un compuesto hidrocarbilaramina, un compuesto alquifosforotioato, un compuesto modificador del rozamiento, y un diluyente o aceite base.

55 Aunque la técnica descrita representa un intento de cumplir los requisitos para las aplicaciones en turbinas eólicas, las expectativas de rendimiento todavía no se encuentran habitualmente en los productos del mercado. Los intervalos de purgado del aceite son todavía más cortos de lo deseado, un problema particular cuando se trata de

turbinas eólicas en alta mar. La corrosión, el desgaste y el deterioro de la viscosidad continúan siendo un reto para esta industria de gran crecimiento que evoluciona rápidamente.

En un aspecto, esta invención es una composición lubricante que comprende una cantidad eficaz de

- 5 (1) al menos 50% en peso de un copolímero de polialquilenglicol aleatorio o de bloques, basado en óxido de etileno y óxido de propileno, en el que al menos 30% en peso del polialquilenglicol son unidades de óxido de etileno;
- (2) de 10 a 20% en peso de un éster poliólico;
- (3) de 0,1 a 5,0% en peso de N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina, como un primer antioxidante;
- 10 (4) de 0,5 a 5,0% en peso de una difenilamina alquilada formada por el producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno, o una mezcla de difenilamina octilada y butilada, como segundo antioxidante;
- (5) de 0,1 a 3% en peso de un aditivo de presión extrema basado en fósforo;
- 15 (6) de 0,01 a 0,5% en peso de un agente de pasivación de metales amarillos seleccionado de benzotriazol, toliitriazol, tolutriazol, mezclas de toliitriazol sódico y tolutriazol sódico, y combinaciones de los mismos, en donde la expresión "metal amarillo" como se usa en la presente memoria significa, latón, aleaciones de bronce, bronce al aluminio, bronce fosforoso, cobre, aleaciones de cobre y níquel, y cobre al berilio; y
- (7) de 0,1 a 0,75% en peso de al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de
- (a) una sal de amina de un éster de ácido fosfórico alifático;
- (b) un semiéster de ácido alqueniilsuccínico en aceite mineral;
- 20 (c) una sal de amina de un ácido alquilfosfórico combinado con un derivado de ácido ditiofosfórico;
- (d) una combinación de dinonilnaftalenosulfonato y dinonilnaftalenocarboxilato de bario en un aceite nafténico tratado con hidrógeno; y
- (e) combinaciones de los mismos.

En un aspecto relacionado, esta invención es una composición lubricante que comprende

- 25 (1) 80% en peso de un copolímero de polialquilenglicol aleatorio o de bloques basado en óxido de etileno y óxido de propileno, en el que 60% en peso son unidades de óxido de etileno y 40% en peso son unidades de óxido de propileno, que tiene un índice de viscosidad ISO de 460;
- (2) 15% en peso de un éster de pentaeritritol y un ácido alcanico;
- (3) 1% en peso de N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina, como un primer antioxidante;
- 30 (4) 1,3% en peso de una difenilamina alquilada formada por el producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno, como un segundo antioxidante;
- (5) 1,5% en peso de un fosfato de triarilo isopropilado combinado con fosfato de dodecilo y fosfato de trifenilo como un aditivo de presión extrema;
- (6) 0,1% en peso de toliitriazol como un agente de pasivación de metales amarillos; y
- 35 (7) 0,6% en peso de al menos una sal de amina de un éster de ácido fosfórico alifático como un inhibidor de la corrosión.

Parece que la composición lubricante tiene utilidad tanto en usos en tierra como en el mar, y en una variedad de condiciones mecánicas y medioambientales extremas. Dichas aplicaciones incluyen, por ejemplo, cajas de engranajes de turbinas eólicas, sistemas hidráulicos submarinos, compresores y otros usos en los que son particularmente necesarios la viscosidad estable, inhibición de la corrosión, reducción del desgaste y vida larga. Por ejemplo, la composición lubricante preferiblemente pasa el método de prueba de SKF-Emcor DIN 51802: 1990 (ISO 11 007) con agua destilada y con agua salada (cloruro sódico al 0,5% en peso, basado en el peso total del agua salada) con una valoración cero. Con el fin de pasar dicha prueba, una composición debe tener una valoración como máximo de uno. El lubricante también pasa preferiblemente la prueba ASTM D665B durante al menos 168 horas después del inicio.

40

45

Los PAG adecuados para usar en las composiciones lubricantes anteriores se seleccionan, en algunas realizaciones no limitantes, de copolímeros de glicoles aleatorios y de bloques basados en una alimentación mezclada de EO y

PO. Debido a sus puntos de fluidez, los copolímeros de glicoles aleatorios pueden ser particularmente útiles en la presente memoria. Se pueden usar uno o más PAG, pero el contenido total de unidades de EO preferiblemente está en el intervalo de 30% en peso a 95% en peso, basado en el peso total de PAG, siendo el resto unidades de PO. El contenido de unidades de EO más preferiblemente está en el intervalo de 50% en peso a 85% en peso, y todavía más preferiblemente de 60% en peso a 70% en peso, basado en el peso total de PAG, siendo el resto unidades de PO. Los PAG pueden ser monooles, dioles, trioles, tetraoles, alcoholes polifuncionales superiores, o combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones no limitantes, se pueden seleccionar los dioles.

A modo de ilustración, pero no de limitación, la preparación de un PAG adecuado puede ser por cualquier medio o método conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, se pueden oxidar eteno y propeno a EO y PO respectivamente, usando, por ejemplo, permanganato potásico en ácido diluido o tetraóxido de osmio. Alternativamente se puede usar peróxido de hidrógeno, en una reacción que transforma el alqueno en el alcóxido. Después, el EO y el PO se pueden hacer polimerizar para formar copolímeros PAG aleatorios mediante la adición simultánea de los óxidos a un iniciador, tal como etilenglicol o propilenglicol, y usando, por ejemplo, un catalizador básico, tal como hidróxido potásico, para facilitar la polimerización.

También se puede comprar un fluido base de copolímero PAG. Por ejemplo, los fluidos lubricantes SYNALOX™ y UCON™ están disponibles en The Dow Chemical Company. En algunas realizaciones no limitantes, pueden ser particularmente eficaces aquellos que tienen una viscosidad en el intervalo de viscosidad ISO de 22 a 1000 (es decir, una KV de 22 cSt ($2,2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) a 1.000 cSt ($1 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$) a 40°C), aunque para algunas aplicaciones se puede seleccionar un intervalo de viscosidad de 220 cSt ($2,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 680 cSt ($6,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 40°C. En algunas realizaciones particulares, pero no limitantes, se puede seleccionar un grado de viscosidad ISO de 320. Puede ser conveniente también seleccionar un fluido base de copolímero que sea soluble en agua, en lugar de insoluble en agua, ya que un fluido base soluble en agua puede proporcionar un mejor control del rozamiento en algunas aplicaciones.

Los ésteres poliólicos se pueden formar por reacción de polioles (por ejemplo, neopentilglicol; pentaeritritol, trimetilolpropano) con ácidos. Los ácidos usados habitualmente incluyen monoácidos que tienen de 5 átomos de carbono (C₅) a 18 átomos de carbono (C₁₈), tales como C₅ (ácido valérico), C₁₀ (ácido decanoico) y C₁₈ (ácido oleico), y di y triácidos. *Synthetic Lubricants & Functional Fluids*, ed. de Ronald Shubkin, proporciona enseñanzas sobre la fabricación de ésteres sintéticos, incluyendo ésteres poliólicos. El éster poliólico preferiblemente es un éster de pentaeritritol y de un ácido alcanico.

Se pueden usar polímeros e interpolímeros de óxido de alqueno y derivados de los mismos con grupos hidroxilo terminales modificados por esterificación, en lugar de algunos o todos los ésteres poliólicos anteriores. Estos se puede ilustrar por los ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, ésteres de ácido acético, ésteres de ácidos grasos C₃-C₈ mixtos, ésteres formados por reacción con anhídridos, por ejemplo, anhídrido maleico y anhídrido succínico, y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones no limitantes de la invención, también son útiles ésteres de ácidos dicarboxílicos (por ejemplo, ácido ftálico, ácido succínico, ácidos alquilsuccínicos y ácidos alquenilsuccínicos, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, ácidos alquenilmalónicos, etc.) con una variedad de alcoholes (por ejemplo, alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico, monoéter de etilenglicol y dietilenglicol, propilenglicol, etc.). Los ejemplos específicos de estos ésteres incluyen adipato de dibutilo, sebazato de di(2-etilhexilo), fumarato de di-hexilo, sebazato de dioctilo, azelato de diisooctilo, azealato de diisododecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de dodecilo, sebazato de dicicosilo, el diéster de 2-etilhexilo del dímero del ácido linoleico, el éster complejo formado haciendo reaccionar un mol de ácido sebácico con dos moles de tetraetilenglicol y dos moles de ácido 2-etilhexanoico, y similares.

Los ésteres útiles adicionales incluyen los formados a partir de ácidos monocarboxílicos de C₅ a C₁₂, polioles y éteres de polioles, tales como neopentilglicol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y tripentaeritritol, tetrahidrofuranos poliméricos, combinaciones de los mismos, y similares. También están incluidos ésteres y diésteres de polioles, tales como diésteres dialifáticos de ácidos alquilcarboxílicos, tales como azelato de di-2-etilhexilo, adipato de diisododecilo y adipato de di-tridecilo, disponibles en el comercio con la marca de producto EMERY™ 2960 de Emery Chemicals, descrito en la patente de EE.UU. n° 4.859.352. Otros ésteres poliólicos adecuados son fabricados por Exxon-Mobil Chemicals. El éster poliólico de Exxon-Mobil Chemical's P-43, NP343 que contiene dos alcoholes, y M-045, y Hatco Corporation's HATCO™ 2939, se pueden usar en algunas realizaciones no limitantes.

Los diésteres se pueden seleccionar de diésteres alifáticos de un ácido dicarboxílico, o un diéster alifático dialquílico de un ácido alquildicarboxílico, tal como azelato de di-2-etilhexilo, azelato de di-isododecilo, azelato de di-tridecilo, adipato de di-isododecilo, adipato de di-tridecilo. Por ejemplo, el azelato de di-2-etilhexilo está disponible en el comercio en Emery Chemicals con la marca de producto EMERY™ 2958.

También son útiles los ésteres poliólicos tales como EMERY™ 2935, 2936 y 2939 de Cognis y ésteres poliólicos HATCO™ 2352, 2962, 2925, 2938, 2939, 2970, 3178, y 4322 de Hatco Corporation, descritos en la patente de EE.UU. n° 5.344.579, y el éster de MOBIL™ P 24 de Exxon-Mobil Chemical. Se pueden usar ésteres de Exxon-Mobil,

tales como los formados haciendo reaccionar ácidos dicarboxílicos, glicoles y ácidos monobásicos o alcoholes monohídricos. El éster poliólico para usar en la presente memoria, en algunas realizaciones particulares pero no limitantes, puede tener un punto de fluidez de -100°C o menor a -20°C y una viscosidad de 10 cSt ($1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$) a 100°C o menor.

- 5 El éster seleccionado puede ser de naturaleza alifática o aromática, y puede incluir, por ejemplo, diésteres, ftalatos, trimelitatos, piromelitatos, ésteres de ácidos dímeros, polioles y polioleatos. En una realización particular no limitante, el éster es un éster de pentaeritritol, en algunas otras realizaciones no limitantes, el éster es un éster hidrófobo que en general se puede obtener haciendo reaccionar un ácido carboxílico con un poliol de fórmula $\text{C}((\text{CH}_2)_n\text{OH})_4$ en la que n es un número entero entre 1 y 3, inclusive. Estos polioles se denominan en la presente memoria homólogos de pentaeritritol.

10 Los ésteres se pueden fabricar de cualquier forma, tal como por el procedimiento de McNeil, patente de EE.UU. n° 2.961.406, que describe la fabricación del tetraéster de mono-pentaeritritol (PEOH) y el hexaéster de di-PEOH por una reacción entre uno o más ácidos alcanóicos y una mezcla de mono- y di-PEOH. Los ácidos adecuados descritos en la misma incluyen ácido acético, ácido propanoico, ácido butanoico, ácido 2-metilpropanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido 2-etilhexanoico y ácido nonanoico.

15 Alternativamente al procedimiento de McNeil, se puede hacer reaccionar el ácido alcanóico o mezcla de ácidos, por ejemplo, con lotes separados de mono y di-PEOH, combinándose posteriormente los lotes resultantes de tetraéster y hexaéster. También, de forma más general que el procedimiento de McNeil, que enseña el uso de ácidos alcanóicos, el ácido o mezcla de ácidos se puede seleccionar de ácidos carboxílicos; estos ácidos pueden ser normales o ramificados, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos, o cualquier combinación de los mismos.

20 Los ésteres de mono y di-PEOH útiles incluyen un grupo hidrocarbilo, que incluye grupos hidrocarbilo normales y ramificados, grupos hidrocarbilo saturados e insaturados, y combinaciones de los mismos. Los grupos hidrocarbilo incluyen grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, tales como grupos alquilo, alquenoilo, alquinoilo, cicloalquilo, arilo, aralquilo y alcarilo. Los grupos hidrocarbilo también incluyen tanto grupos hidrocarbilo no sustituidos como grupos hidrocarbilo sustituidos, refiriéndose estos últimos a una parte hidrocarbilo que lleva sustituyentes adicionales, aparte de carbono e hidrógeno; igualmente, los grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos, se entiende que incluyen tanto grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos no sustituidos como grupos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos sustituidos, refiriéndose estos últimos a la parte alifática, cicloalifática y aromática que lleva sustituyentes adicionales, aparte de carbono e hidrógeno.

30 Los grupos hidrocarbilo pueden incluir al menos un grupo heteroatómico hidrolíticamente estable, donde "hidrolíticamente estable" significa que el grupo no sufre hidrólisis en presencia de un medio acuoso. Los grupos heteroatómicos hidrolíticamente estables incluyen enlaces éter, éster, amida, sulfuro, sulfona, sulfóxido y amina terciaria, así como grupos hidrocarbilo halogenados (por ejemplo alcanos clorados o fluorados).

35 Un éster de PEOH puede comprender cualquier combinación de grupos sustituyentes, con la condición de que la mezcla resultante de éster de PEOH sea hidrófoba. Los grupos sustituyente independientemente comprenden preferiblemente hidrógeno o grupos alquilo o hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{22}$, más preferiblemente hidrógeno o grupos alquilo o hidrocarbilo $\text{C}_1\text{-C}_{14}$, incluso más preferiblemente grupos alquilo o hidrocarbilo $\text{C}_4\text{-C}_9$, y todavía más preferiblemente grupos alquilo $\text{C}_4\text{-C}_9$ saturados (es decir, ésteres de mono- y di-PEOH y ácidos monobásicos saturados $\text{C}_5\text{-C}_{10}$, preferiblemente una mezcla de ácidos grasos saturados normales monobásicos $\text{C}_5\text{-C}_{10}$).

40 Los ejemplos de ácidos que se pueden hacer reaccionar con el poliol incluyen, pero sin limitar, ácido fórmico, ácido acético, ácido propanoico, ácido propenoico, ácido butírico, ácido isobutírico, ácido malónico, ácido valérico, ácido glutárico, ácido caproico, ácido adipico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido decanoico, ácido palmítico, ácido dodecanoico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido behénico y ácido erúico.

45 Los ésteres de PEOH útiles incluyen los disponibles en el comercio en Hercules Incorporated como los ésteres sintéticos HERCOLUBE™ y HERCOFLEX™. Estos ésteres de PEOH sintéticos son esencialmente mezclas de ésteres de mono- y di-pentaeritritol y ácidos grasos $\text{C}_5\text{-C}_{10}$. También pueden estar presentes el éster de tri-PEOH y los ésteres de oligómeros de PEOH superiores. Preferiblemente, <1% en peso del éster de PEOH comprende impurezas. Los productos específicos incluyen HERCOLUBE™ F, HERCOLUBE™ J, HERCOLUBE™ 202 y HERCOFLEX™ 707A, todos disponibles en Hercules Incorporated. Alternativamente, los ésteres disponibles en el comercio incluyen los ésteres de TMP saturados e insaturados SYNATIVE™ ES TMP y TMTC, y los ésteres saturados de NPG/PE de Cognis.

Se puede encontrar información adicional en *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, (4th ed. 1994), vol. 9, pp. 781-812.

55 Las composiciones lubricantes incluyen N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina como un primer antioxidante. El primer antioxidante está disponible en el comercio en Ciba Chemicals Corporation como IRGANOX™ L06.

Las composiciones lubricantes incluyen una difenilamina alquilada como un segundo antioxidante. La difenilamina alquilada puede ser un producto de reacción de la N-fenil-bencenamina y 2,4,4-trimetilpenteno, una mezcla de

difenilaminas octiladas y butiladas, o una combinación de las mismas. Un ejemplo comercial del producto de reacción de la N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno es IRGANOX™ L57, disponible en Ciba Chemicals Corporation. Un ejemplo comercial de mezcla de difenilaminas octiladas y butiladas es VANLUBE™ 961, disponible en R.T. Vanderbilt Company, Inc.

- 5 Las composiciones lubricantes también incluyen un aditivo de presión extrema basada en fósforo, cuyos ejemplos incluyen fosfatos de triarilo isopropilados, amino-fosfatos; fosforotriatos, fosfatos ácidos, fosfatos de alquilo (por ejemplo, fosfato de dodecilo), y combinaciones de los mismos. DURAD™ 310M, disponible en el comercio en Chemtura, es una combinación de fosfatos de triarilo isopropilados con pequeñas cantidades de fosfato de dodecilo y fosfato de trifenilo. Otros aditivos de presión extrema incluyen VANLUBE™ 719, 7611, 727, y 9123 de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

15 Las composiciones lubricantes incluyen además un agente de pasivación de metales amarillos. Como se usa en la presente memoria, "metal amarillo" se refiere a un grupo metalúrgico que incluye latón y aleaciones de bronce, bronce al aluminio, bronce fosforoso, cobre, aleaciones de cobre y níquel, y cobre al berilio. Los agentes de pasivación de metales amarillos típicos incluyen, por ejemplo, benzotriazol, tolutriazol, tolitriazol, mezclas de tolutriazol y tolitriazol sódicos, y combinaciones de los mismos. En una realización particular y no limitante, se selecciona un compuesto que contiene tolitriazol. Los desactivadores de metales amarillos comerciales típicos incluyen IRGAMET™-30, e IRGAMET™-42, disponible en Ciba Chemicals Corporation, y VANLUBE™ 601 y 704, y CUVAN™ 303 y 484, disponibles en R.T. Vanderbilt Company, Inc.

20 Las composiciones lubricantes incluyen además también al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de: (1) una sal de amina de un éster de ácido fosfórico alifático (por ejemplo, NA-LUBE™ 6110, disponible en King Industries); (2) un semiéster de ácido alquenilsuccínico en aceite mineral (por ejemplo, IRGACOR™ L12, disponible en Ciba Chemicals Corporation); (3) una sal de amina de un ácido alquilfosfórico combinada con un derivado de ácido ditiofosfórico (por ejemplo, NA-LUBE™ 6330, disponible en King Industries); (4) una combinación de dinonilnaftalenosulfonato y dinonilnaftalenocarboxilato de bario en un aceite nafténico tratado con hidrógeno (por ejemplo, NA-SUL™ BSN, disponible en King Industries); y (5) combinaciones de los mismos.

25 Otros potenciales inhibidores de la corrosión incluyen IRGACOR™ L17, IRGACOR™ DSSG, IRGALUBE™ 349, y SARKOSYL™ O de Ciba Chemicals Corporation, y VANLUBE™ 601, 601 E, 704, 692 y 719 de R.T. Vanderbilt Company, Inc.

30 Las composiciones lubricantes incluyen cada uno de los componentes especificados, pero dichos componentes pueden variar en un amplio intervalo de proporciones relativas de uno respecto a otro, siempre que se proporcione una composición lubricante con las propiedades deseadas. El PAG preferiblemente está en el intervalo de 50% en peso a 99% en peso, preferiblemente $\geq 70\%$ en peso, más preferiblemente $\geq 80\%$ en peso. El éster de poliol preferiblemente está en el intervalo de 10% en peso a 20% en peso, y más preferiblemente 15% en peso. El primer antioxidante preferiblemente está en el intervalo de 0,1% en peso a 5,0 por ciento en peso, más preferiblemente $\geq 0,5\%$ en peso y todavía más preferiblemente $\geq 1,0\%$ por ciento en peso. El segundo antioxidante está en el intervalo de 0,5% en peso a 5,0 por ciento en peso, más preferiblemente $\geq 1,0\%$ en peso y todavía más preferiblemente $\geq 1,3\%$ por ciento en peso. El aditivo de presión extrema preferiblemente está en el intervalo de 0,1% en peso a 3% en peso, más preferiblemente $\geq 1,5\%$ en peso y todavía más preferiblemente $\geq 2\%$ por ciento en peso. El agente de pasivación de metales amarillos preferiblemente está en el intervalo de 0,01% en peso a 0,5% en peso, más preferiblemente de 0,05% en peso a 0,1% en peso. Los inhibidores de la corrosión preferiblemente están en el intervalo de 0,1% en peso a 1,0% en peso, más preferiblemente de 0,2% en peso a 0,75% en peso, y todavía más preferiblemente de 0,5% en peso a 0,6% en peso. Cada porcentaje en peso en este párrafo se basa en el peso total de la composición lubricante.

45 Las composiciones lubricantes pueden incluir también uno o más aditivos de lubricantes convencionales además de los componentes especificados antes. Dichos aditivos incluyen antiespumantes tales como polimetilsiloxanos, desemulsionantes, antioxidantes (por ejemplo, antioxidantes fenólicos, antioxidantes fenólicos con impedimento estérico, olefinas sulfuradas adicionales, antioxidantes aminas aromáticas, antioxidantes aminas secundarias, antioxidantes fenólicos sulfurados, compuestos de cobre solubles en aceite, y mezclas de los mismos), inhibidores de la corrosión de cobre, agentes antiherrumbre, agentes de disminución del punto de fluidez, detergentes, colorantes, desactivadores de metales, modificadores del rozamiento adicionales, diluyentes, combinaciones de los mismos, y similares. Los aditivos lubricantes convencionales, si están presentes, normalmente están en el intervalo de 100 partes en peso por millón de partes en peso (ppm) de composición lubricante, a 2% en peso, basado en el peso total de la composición lubricante.

55 Las composiciones lubricantes se pueden preparar por cualquier método conocido para los expertos en la técnica. Por ejemplo, el equipamiento de mezclamiento típico incluye mezcladoras de centrífuga, mezcladoras de tambor, mezcladoras de paletas y de alta turbulencia, y mezcladoras de uno o dos ejes. Los protocolos en general prescriben cargar primero un fluido base, en la presente memoria una combinación de PAG y éster poliólico, seguido de los componentes que se usan en proporción relativamente pequeña, en la presente memoria los antioxidantes, aditivo de presión extrema, agente de pasivación de metales amarillos, inhibidor(es) de la corrosión, y cualesquiera aditivos adicionales que se hayan seleccionado, en cualquier orden.

60

Aunque las potenciales aplicaciones de las composiciones lubricantes parecen ser ilimitadas, son particularmente útiles para condiciones extremas, incluyendo, por ejemplo condiciones mecánicas y medioambientales extremas. La prueba D665B de la American Society for Testing and Materials (ASTM) proporciona un medio para evaluar composiciones lubricantes para dichas aplicaciones. Las composiciones lubricantes descritas en la presente memoria, pueden pasar esta prueba con un gran éxito, en muchos casos sin mostrar signos significativos de fallo incluso 168 horas después del inicio.

La descripción anterior y los siguientes ejemplos ilustran, pero no limitan, diferentes aspectos o realizaciones de esta invención.

"Que comprende" puede incluir, salvo que se indique lo contrario, cualquier aditivo adicional, adyuvante o compuesto sea polimérico o de otro tipo. Por el contrario, la expresión "que consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier recitado posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto los que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "que consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. A menos que se indique lo contrario, el término "o", se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

Las pruebas hechas de acuerdo con los ejemplos y los ejemplos comparativos en lo sucesivo, siguen los siguientes patrones.

Realizar la prueba de antiherrumbre de acuerdo con la norma ASTM D665: Método de prueba estándar para las características antiherrumbre de aceite mineral inhibido en presencia de agua. La prueba ASTM D665A es con agua destilada, mientras que la prueba ASTM D665B es con agua salada. Sumergir una varilla o aguja de acero de prueba en un vaso de precipitados con aceite y 10% en peso de agua a 60°C (140°F). Después de 24 h evaluar la varilla o aguja y registrar los resultados como que pasa o falla la prueba, dependiendo del grado de picadura y corrosión. En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos prolongar la prueba a 168 h, registrando los resultado en intervalos de aproximadamente 24 h.

Preparar una composición lubricante, llamada "Composición control," combinando 81,1% en peso de una alimentación mezcla de glicoles de óxido de etileno/óxido de propileno 60/40 (peso/peso) (SYNALOX™ 40D300, The Dow Chemical Company), 1% en peso de N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina como un primer antioxidante (IRGANOX™ L06, Ciba Corporation), 1,3% en peso de un producto de reacción entre la N-fenil-bencenamina y 2,4,4-trimetilpenteno (IRGANOX™ L57, Ciba Corporation) como un segundo antioxidante, 15% en peso de un éster de pentaeritritol y un ácido alcanoico (HERCOLUBE™ J, Hercules Incorporated), 1,5% en peso de un fosfato de triarilo isopropilado (DURAD™ 310M, Chemtura) como un aditivo antidesgaste, y 0,1% en peso de toliltriazol como un agente de pasivación de metales amarillos, basándose cada porcentaje en peso en el peso de la composición y siendo el total 100% en peso. La composición control también incluye, 0,002 partes en peso, basado en 100 partes en peso de la composición control mencionada antes, de polidimetilsiloxano como un aditivo antiespumante. Véase la tabla 1 para la constitución de la composición control

Mezclar la composición control en una placa agitadora usando una barra magnética, mientras se calienta durante 60 min a una temperatura de 60°C. Probar la composición control de acuerdo con la norma ASTM D665B, y resumir los resultados en la Tabla 2.

Ejemplo 1

Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 0,6% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de mezcla de sales de amina de ésteres de ácido fosfórico alifáticos (NA-LUBE™ 6110, King Industries) como inhibidor de la corrosión. Esta formulación se muestra en la tabla 1 y los resultados de las pruebas se muestran en la tabla 2. El ejemplo 1 también pasa la prueba de acuerdo con el método de prueba de SKF-Emcor DIN 51802:1990 (ISO 11 007) con agua destilada y con agua salada (NaCl al 0,5% en peso), y tiene una valoración 0 en esta prueba, en la que se permite que pase la prueba una valoración máxima de 1.

Ejemplo 2

Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 0,25% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de disolución en aceite mineral de semiéster de ácido alquenilsuccínico (IRGACOR™ L12) como un inhibidor de la corrosión.

Ejemplo 3

Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 1% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de sales de amina de ácidos alquifosfórico y derivados de ácido ditiofosfórico (NA-LUBE™ 6330, King Industries) como inhibidor de la corrosión.

Ejemplo 4

Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 0,5% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de dinonilnaftalenosulfonato/carboxilato de bario en aceite diluyente nafténico tratado con hidrógeno (NA-SUL™ BSN, King Industries) como un inhibidor de la corrosión.

Ejemplo 5 (Comparativo)

- 5 Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 1% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de una preparación registrada de amina-fosfato y derivado heterocíclico (NA-LUBE™ 6220, King Industries) como inhibidor de la corrosión. El ejemplo comparativo 5 falla la prueba de 24 h.

Ejemplo 6 (Comparativo)

- 10 Repetir la preparación de la composición control, pero sustituir 0,2% en peso de la alimentación mezcla de glicoles por una cantidad igual de bicarbonato/carbonato de dodecildimetilamonio (CARBOSHIELD™ 1000, Lonza, Inc.) como inhibidor de la corrosión. El ejemplo comparativo 6 falla la prueba de 24 h.

Ejemplo 7 (Comparativo)

- 15 Repetir la preparación de la composición control, pero eliminar el éster de pentaeritritol y un ácido alcanoico (HERCOLUBE™ J), aumentar la alimentación mezcla de glicoles en una cantidad equivalente para compensar el material eliminado, y cambiar la alimentación mezcla de glicoles a SYNALOX™ 40D220 (The Dow Chemical Company) para mantener una viscosidad del fluido base de 320 cSt ($3,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 40°C en ausencia de HERCOLUBE™ J. El ejemplo comparativo 7 falla la prueba de 24 h.

Tabla 1

Componente	Formulación control % en peso	Ej. 1% en peso	Ej. 2% en peso	Ej. 3% en peso	Ej. 4% en peso	Ej. 5 (Comp.) % en peso	Ej. 6 (Comp.) % en peso	Ej. 7 (Comp.) % en peso
SYNALOX 40D220 ¹	0	0	0	0	0	0	0	96,1
SYNALOX 40D300 ²	81,10	80,50	80,85	80,10	80,60	80,10	80,90	0
IRGANOX L06	1	1	1	1	1	1	1	1
IRGANOX L57	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
DURAD 310M	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Toliltriazol	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
DCF200-12500 ³	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
HERCOLUBE J	15	15	15	15	15	15	15	0
NA-LUBE 6110	0	0,6	0	0	0	0	0	0
IRGACOR L12	0	0	0,25	0	0	0	0	0
NA-LUBE 6330	0	0	0	1	0	0	0	0
NA-SUL BSN	0	0	0	0	0,5	0	0	0
NA-LUBE 6220	0	0	0	0	0	1	0	0
CARBO-SHIELD 1000	0	0	0	0	0	0	0,2	0

1 SYNALOX 40D220 es un copolímero aleatorio de EO/PO 60/40 que tiene una viscosidad cinemática típica de 320 cSt ($3,2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 40°C.

2 SYNALOX 40D300 es un copolímero aleatorio de EO/PO 60/40 que tiene una viscosidad cinemática típica de 460 cSt ($4,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$) a 40°C.

3 DCF200-12500 es un agente antiespumante de polidimetisiloxano, disponible en Dow Corning Corporation.

ES 2 396 924 T3

Tabla 2

Horas desde el inicio	Formulación control	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5 (Comp.)	Ej. 6 (Comp.)	Ej. 7 (Comp.)
24	P ¹	P	P	P	P	F	F	F
48	P	P	P	P	P	n/a	n/a	n/a
72	P	P	P	P	P	n/a	n/a	n/a
96	F ²	P	P	P	P	n/a	n/a	n/a
168	n/a ³	P	P	P	P	n/a	n/a	n/a
Turbidez	N ⁴	N	N	N	N	turbidez A ⁵	turbidez A	N

1 P indica que pasa la prueba ASTM D665B.

2 F indica que falla la prueba ASTM D665B.

3 n/a indica que no es aplicable, la prueba se detuvo después de fallar.

4 N indica que no hay turbidez visible.

5 turbidez A indica que es visible una turbidez amarilla/blanca.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición lubricante que comprende una cantidad eficaz de

(1) al menos 50% en peso de un copolímero de polialquilenglicol aleatorio o de bloques basado en óxido de etileno y óxido de propileno, en el que al menos 30% en peso del polialquilenglicol son unidades de óxido de etileno;

(2) de 10 a 20% en peso de un éster poliólico;

(3) de 0,1 a 5,0% en peso de N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina, como un primer antioxidante;

(4) de 0,5 a 5,0% en peso de una difenilamina alquilada formada por el producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno, o una mezcla de difenilamina octilada y butilada, como segundo antioxidante;

(5) de 0,1 a 3% en peso de un aditivo de presión extrema basado en fósforo;

(6) de 0,01 a 0,5% en peso de un agente de pasivación de metales amarillos seleccionado de benzotriazol, tolitriazol, tolutriazol, mezclas de tolitriazol sódico y tolutriazol sódico, y combinaciones de los mismos, en donde la expresión "metal amarillo" como se usa en la presente memoria significa, latón, aleaciones de bronce, bronce al aluminio, bronce fosforoso, cobre, aleaciones de cobre y níquel, y cobre al berilio; y

(7) de 0,1 a 0,75% en peso de al menos un inhibidor de la corrosión seleccionado de

(a) una sal de amina de un éster de ácido fosfórico alifático;

(b) un semiéster de ácido alquenilsuccínico en aceite mineral;

(c) una sal de amina de un ácido alquifosfórico combinado con un derivado de ácido ditiofosfórico;

(d) una combinación de dinonilnaftalenosulfonato y dinonilnaftalenocarboxilato de bario en un aceite nafténico tratado con hidrógeno; y

(e) combinaciones de los mismos.

2.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el copolímero aleatorio o de bloques de polialquilenglicol contiene de 50% en peso a 85% en peso de unidades de óxido de etileno, siendo el resto unidades de óxido de propileno.

3.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el éster poliólico es un éster de pentaeritritol y un ácido alcanico.

4.- La composición lubricante de la reivindicación 1, en la que el aditivo de presión extrema basado en fósforo se selecciona de un grupo que consiste en fosfatos de triarilo isopropilados; amina-fosfatos; fosforotionatos; fosfatos ácidos; fosfatos de alquilo; y combinaciones de los mismos.

5.- La composición lubricante de la reivindicación 1 que comprende

(1) 80% en peso de un copolímero de polialquilenglicol aleatorio o de bloques basado en óxido de etileno y óxido de propileno, en donde 60% en peso son unidades de óxido de etileno y 40% en peso son unidades de óxido de propileno, que tiene un índice de viscosidad ISO de 460;

(2) 15% en peso de un éster de pentaeritritol y un ácido alcanico;

(3) 1% en peso de N-fenil-1,1,3,3-tetrametilbutilnaftalen-1-amina, como un primer antioxidante;

(4) 1,3% en peso de una difenilamina alquilada formada a partir del producto de reacción de N-fenil-bencenammina y 2,4,4-trimetilpenteno, como un segundo antioxidante;

(5) 1,5% en peso de un fosfato de triarilo isopropilado combinado con fosfato de dodecilo y fosfato de trifenilo como un aditivo de presión extrema;

(6) 0,1% en peso de tolitriazol como un agente de pasivación de metales amarillos; y

(7) 0,6% en peso de al menos una sal de amina de un éster de ácido fosfórico alifático como un inhibidor de la corrosión.