



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



① Número de publicación: 2 403 780

51 Int. Cl.:

C10M 161/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 28.11.2003 E 03292968 (9)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 09.01.2013 EP 1535987

(54) Título: Composición de aditivo para aceite de transmisión

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 21.05.2013

(73) Titular/es:

CHEVRON ORONITE S.A. (50.0%)
79 RUE ANATOLE FRANCE
92309 LEVALLOIS PERRET CEDEX, FR y
TOTAL RAFFINAGE MARKETING (50.0%)

(72) Inventor/es:

TEQUI, PIERRE; CONSTANS, BERNARD; LOVINE, SYLVAIN y LADAVIERE, RAPHAELE

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

# **DESCRIPCIÓN**

Composición de aditivo para aceite de transmisión

La presente invención se refiere a una composición de aditivo para un aceite de transmisión. Más en particular, la presente invención se refiere a una composición de aditivo que comprende una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y un mejorador del índice de viscosidad, en particular, una composición de aditivo que contiene un mejorador del índice de viscosidad seleccionado de un polimetacrilato o un polimetacrilato dispersante.

## Referencias

5

Las siguientes referencias se citan en esta solicitud como números sobrescritos:

- <sup>1</sup>Peeler, Patente de EE.UU. № 3.313.727, Alkali Metal Borate E. P. Lubricants, expedida el 11 de abril de 1.967.
- <sup>2</sup>Adams, Patente de EE.UU. Nº 3.912.643, Lubricant Containing Neutralized Alkali Metal Borates, expedida el 14 de octubre de 1.975.
  - <sup>3</sup>Sims, Patente de EE.UU. Nº 3.819.521, *Lubricant Containing Dispersed Borate and a Polyol*, expedida el 25 de junio de 1.974.
- <sup>4</sup>Adams, Patente de EE.UU. N° 3.853.772, *Lubricante Containing Alkali Metal Borate Dispersed with a Mixture of Dispersants*, expedida el 10 de diciembre de 1.974.
  - <sup>5</sup>Adams, Patente de EE.UU. Nº 3.997.454, *Lubricant Containing Potassium Borate*, expedida el 14 de diciembre de 1.976.
  - <sup>6</sup>Adams, Patente de EE.UU. Nº 4.089.790, *Synergistic Combinations of Hydrated Potassium Borate, Antiwear Agents, and Organic Sulfide Antioxidants*, expedida el 16 de mayo de 1.978.
- <sup>7</sup>Adams, Patente de EE.UU. Nº 4.163.729, *Synergistic Combinations of Hydrated Potassium Borate, Antiwear Agents, and Organic Sulfide Antioxidants*, expedida el 7 de agosto de 1.979.
  - <sup>8</sup>Frost, Patente de EE.UU. Nº 4.263.155, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and Stabilizing Oil-Soluble Acid*, expedida el 21 de abril de 1.981.
- <sup>9</sup>Frost, Patente de EE.UU. Nº 4.401.580, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and an Ester-*25 *Polyol Compound*, expedida el 30 de agosto de 1.983.
  - <sup>10</sup>Frost, Patente de EE.UU. Nº 4.472.288, *Lubricant Composition Containing an Alkali Metal Borate and an Oil-Soluble Amine Salt de a Phosphorus Compound*, expedida el 18 de septiembre de 1.984.
  - <sup>11</sup>Clark, Patente de EE.UU. Nº 4.534.873, *Automotive Friction Reducing Composition*, expedida el 13 de agosto de 1.985.
- <sup>12</sup>Brewster, Patente de EE.UU. Nº 3.489.619, *Heat Transfer and Quench Oil*, expedida el 13 de enero de 1.970.
  - <sup>13</sup>Salentine, Patente de EE.UU. Nº 4.717.490, *Synergistic Combination of Alkali Metal Borates, Sulfur Compounds, Phosphites and Neutralized Phosphate,* expedida el 5 de enero de 1.988.

#### Antecedentes de la invención

Con frecuencia tienen lugar condiciones de carga alta en conjuntos de engranaje tales como los usados en transmisiones y diferenciales del automóvil, herramientas neumáticas, compresores de gases, centrífugas, sistemas 35 hidráulicos de alta presión, dispositivos de trabajo del metal y similares, así como en muchos tipos de cojinetes. Cuando se emplean en tales entornos, es clásico añadir un agente de presión extrema (P. E.) a la composición de lubricante y, con respecto a esto, boratos de metal alcalino son agentes de presión extrema conocidos para tales composiciones. 1-11, 13 Los agentes de P. E. se añaden a lubricantes para evitar el contacto destructivo metal-metal en la lubricación de superficies móviles. Aunque en condiciones normales denominadas "hidrodinámicas", se 40 mantiene una película de lubricante entre las superficies relativamente móviles gobernadas por parámetros del lubricante y principalmente la viscosidad. Sin embargo, cuando se aumenta la carga, se reduce el espacio libre entre las superficies o cuando las velocidades de las superficies móviles son tales que la película de aceite no se puede mantener, se alcanza la condición de "lubricación límite"; gobernada en gran parte por los parámetros de las 45 superficies de contacto. En condiciones aún más estrictas, el contacto destructivo significativo se manifiesta de diversas formas tales como desgaste y fatiga del metal cuando se mide por formación de ondulaciones y corrosión por picadura. La labor de los aditivos de P. E., es evitar que esto ocurra. Para la mayor parte, los agentes de P. E., han sido solubles en aceite o fácilmente dispersados como una dispersión estable en el aceite y en gran parte han sido compuestos orgánicos que han reaccionado químicamente para contener azufre, halógeno (principalmente cloro), grupos de sal de fósforo, carboxilo o carboxilato que reaccionan con la superficie de metal en condiciones de 50

lubricación límite. Las dispersiones estables de boratos de metal alcalino hidratados también se ha encontrado que son eficaces como agentes de P. E.

Por otra parte, debido a que los boratos de metal alcalino hidratados son insolubles en medio oleoso lubricante, es necesario incorporar el borato como una dispersión en el aceite y son deseables en particular dispersiones homogéneas. El grado de formación de una dispersión homogénea se puede correlacionar con la turbidez del aceite después de adición del borato de metal alcalino hidratado correlacionándose mayor turbidez con dispersiones menos homogéneas. Para facilitar la formación de dicha dispersión homogénea, es clásico incluir un dispersante en tales composiciones. Ejemplos de dispersantes incluyen agentes tensioactivos lipófilos tales como alquenil-succinimidas u otros dispersantes que contienen nitrógeno así como succinatos de alquenilo.<sup>1-4,12</sup> También es clásico emplear el borato de metal alcalino en tamaños de partícula menores que 1 micrómetro para facilitar la formación de la dispersión homogénea.<sup>11</sup>

Además, con frecuencia se emplean agentes antiadherentes en cajas de engranajes del automóvil para proporcionar una sincronización suave y buena aptitud para desplazamiento. Ejemplos de tales agentes antiadherentes incluyen: fosfatos, fosfitos, fosfonatos, tiofosfatos, carbamatos, ditiocarbamatos de molibdeno y ditiofosfatos.

- También se sabe que el nitruro de boro presenta propiedades modificadoras de la fricción en lubricantes. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. Nº 4.787.993, expedida el 29 de noviembre de 1.988 a Nagahiro, desvela un lubricante eficaz para la reducción de la fricción que comprende dispersar una resina aromática o de poliamida en polvo fino en una grasa fluida o aceite, que puede contener adicionalmente disulfuro de molibdeno, nitruro de molibdeno o boro orgánico.
- Además, la Patente de EE.UU. Nº 4.715.972, expedida el 29 de diciembre de 1.987 a Pacholke, desvela un aditivo lubricante sólido para aceites de engranaje que comprende partículas de lubricante sólidas combinadas con un agente estabilizante y un portador fluido, en el que las partículas de lubricante sólidas se seleccionan del grupo que consiste en: disulfuro de molibdeno, grafito, fluoruro de cerio, óxido de cinc, disulfuro de tungsteno, mica, nitrato de boro, nitruro de boro, bórax, sulfato de plata, yoduro de cadmio, yoduro de plomo, fluoruro de bario, sulfuro de estaño, carbono fluorado, PTFE, grafito intercalado, fosfuro de cinc, fosfato de cinc y mezclas de los mismos. Esta patente desvela además que tal aditivo lubricante proporciona el aceite de engranajes con características mejoradas de demulsibilidad, estabilidad y compatibilidad del aceite de engranaje cuando se contamina con aqua.

Los ésteres de poli(ácido metacrílico) o polimetacrilatos son ésteres de cadena larga usados comúnmente en la industria de los aceites lubricantes como mejoradores del índice de viscosidad (MIV). Sus masas moleculares se encuentran en su mayoría entre 20.000 y 500.000. Las propiedades de los homo- o co-polímeros de los diversos metacrilatos de alquilo difieren con la longitud de cadena del alcohol usado para preparar el éster y el grado de polimerización. Se fabrican co-polímeros olefínicos (CPO) a partir de etileno y propileno por medio de catalizadores de Ziegler y se usan comúnmente en la industria de los aceites lubricantes como los MIV. Los Co-polímeros Olefínicos Dispersantes (CPOD) son los MIV multifuncionales; el efecto mejorador de la viscosidad se combina con propiedades dispersantes por la inclusión de imidas cíclicas tales como N-vinilimidazol y fragmentos similares en los polímeros.

De acuerdo con esto, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de aditivos lubricantes con buenas propiedades antiadherentes cuando se usa en aceites de transmisión.

#### Sumario de la invención

5

10

30

35

50

- 40 La presente invención proporciona una nueva composición de aditivos para un aceite de transmisión que comprende:
  - a) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y
  - b) un mejorador del índice de viscosidad seleccionado del grupo que consiste en:
    - i) un polimetacrilato,
- 45 ii) un polimetacrilato dispersante y

en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de desde 99:1 a 1:99.

Típicamente, la concentración de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal es de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso y la concentración del mejorador del índice de viscosidad es de 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivo.

La composición de aditivos de la presente invención puede contener opcionalmente además una dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado que contiene un borato de metal alcalino hidratado, un dispersante, opcionalmente un detergente y un aceite de viscosidad del lubricante.

La composición de aditivos de la presente invención se puede emplear convenientemente tanto en aceites de engranajes de transmisión manual como en aceites de transmisión automática. Preferiblemente, la composición de aditivos se empleará en un aceite de engranaje de transmisión manual.

La presente invención proporciona además una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite de transmisión de viscosidad del lubricante y una cantidad reductora de la adherencia del sincronizador eficaz de la composición de aditivos descrita anteriormente. Preferiblemente, el aceite de transmisión es un aceite de engranaje de transmisión manual.

Entre otros factores, la presente invención se basa en parte en el descubrimiento sorprendente de que la única combinación de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y un cierto mejorador del índice de viscosidad seleccionado de un polimetacrilato, polimetacrilato dispersante y un copolímero olefínico dispersante, proporciona una reducción significativa e inesperada en adherencia de sincronizador cuando se usa como una composición de aditivos en un aceite de engranaje de transmisión manual.

#### Descripción detallada de la invención

Como se indicó anteriormente, la presente invención se refiere a una nueva composición de aditivos para un aceite de transmisión que comprende una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y un mejorador del índice de viscosidad seleccionado del grupo que consiste en:

a. un polimetacrilato,

5

10

15

35

40

45

50

b. un polimetacrilato dispersante y

en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de desde 99:1 a 1:99.

Cada uno de los componentes en la composición de aditivos de la presente invención se describirá con más detalle a continuación. A menos que se indique de otro modo, todos los porcentajes son porcentajes en peso (% en peso).

#### La dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal

La composición de aditivos de la presente invención contiene una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal.

El nitruro de boro hexagonal, o NB-h, es una forma de tipo grafito, hexagonal, de nitruro de boro, con una estructura estratificada y anillos de 6 miembros planos de átomos de boro y nitrógeno alternados. En láminas alternas, los átomos de boro están directamente sobre átomos de nitrógeno. Se puede preparar nitruro de boro hexagonal calentando: óxido bórico, ácido bórico o sales de ácido bórico con cloruro de amonio, cianuros alcalinos o cianamida de calcio a presión atmosférica. También se puede preparar nitruro de boro hexagonal por la reacción de tricloruro de boro o trifluoruro de boro con amoníaco. Se puede encontrar una discusión de nitruro de boro hexagonal, por ejemplo, en Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Cuarta Edición, Vol. 4, págs. 427-429, John Wiley and Sons, Nueva York, 1.992.

En general, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal tendrá un tamaño medio de partícula menor que 1 micrómetro. Preferiblemente, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal tendrá una distribución de tamaño de partícula en la que el 90% o más de las partículas es menor que aproximadamente 0,5 micrómetros (500 nanómetros, nm), con un tamaño medio de partícula preferido menor que aproximadamente 0,3 micrómetros (300 nm).

Típicamente, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contendrá de 1 a 50% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, preferiblemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso, basado en el peso total de la dispersión oleosa.

Preferiblemente, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contendrá un tensioactivo como un estabilizante para la dispersión oleosa. Tensioactivos típicos para uso como un estabilizante incluyen copolímeros de etileno-propileno o terpolímeros de etileno, propileno y un dieno no conjugado conocido comúnmente como terpolímero de etileno-propileno-dieno, copolímeros de etileno-propileno injertados con una funcionalidad vinilo que contiene nitrógeno seleccionada del grupo que consiste en N-vinilpirrolidona y N-vinilpiridina y similares. El copolímero de etileno-propileno presenta en general un peso molecular promedio en el intervalo de desde aproximadamente 22.000 a aproximadamente 200.000. Un tensioactivo preferido es copolímero de etileno - propileno que presenta sustancialmente proporciones iguales de monómeros de etileno y propileno y un peso molecular promedio de desde aproximadamente 22.000 a aproximadamente 40.000. Cuando está presente, la concentración de tensioactivo en la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal oscilará típicamente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 25% en peso, preferiblemente de aproximadamente 7 en peso y más preferiblemente de aproximadamente 3,0 a aproximadamente 5,0% en peso, basado en el peso total de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal.

El aceite lubricante usado para preparar la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal se puede seleccionar del mismo grupo de aceites lubricantes naturales o sintéticos descritos anteriormente para uso en la preparación de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, pero se ha encontrado que son satisfactorios otros fluidos portadores, incluyendo aceites vegetales tales como aceite de colza; hidrocarburos líquidos tales como naftas alifáticas y aromáticas y mezclas de las mismas; fluidos lubricantes sintéticos tales como polialfaolefinas, poliglicoles, fluidos de diéster y mezclas de estos líquidos. Por otra parte, el aceite usado en la formación de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal puede ser igual o diferente que el aceite lubricante empleado en la preparación de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado. Aceites típicos para preparar la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal incluyen los aceites de base del Grupo I y Grupo II, tales como aceite de petróleo neutro con disolvente 150.

En general, la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal está presente en la composición de aditivos de la presente invención en el intervalo de desde 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso, basado en la cantidad total de la composición de aditivos.

# 15 Mejorador del índice de viscosidad (mejorador del IV)

10

30

40

45

La composición de aditivos de la presente invención contiene un polimetacrilato, polimetacrilato dispersante o un mejorador del IV del copolímero olefínico dispersante.

A. El Polimetacrilato (PMA) o Polimetacrilato Dispersante

Típicamente, los mejoradores del IV de polimetacrilato empleados en la presente invención son metacrilatos poliméricos que contienen cadenas laterales hidrocarbonadas de cadena corta, intermedia y larga. Las cadenas laterales hidrocarbonadas de cadena corta tienen típicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 7 átomos de carbono. Por ejemplo, se han usado metacrilatos tanto de metilo como de butilo (o n-butilo, isobutilo o mezclas de los dos). El metacrilato de metilo es el más común. Las cadenas laterales hidrocarbonadas de cadena intermedia contienen típicamente de aproximadamente 8 a aproximadamente 15 átomos de carbono y pueden proceder de alcoholes incluyendo alcohol 2-etilhexílico, alcohol isodecílico y mezclas de alcoholes que pueden ser, por ejemplo, mezclas de alcoholes C<sub>8</sub> a C<sub>10</sub>, C<sub>12</sub> a C<sub>14</sub> o C<sub>12</sub> a C<sub>15</sub>. Las cadenas laterales hidrocarbonadas de cadena larga contendrán en general aproximadamente 16 o más átomos de carbono y pueden estar basadas, por ejemplo, en mezclas de alcoholes C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> o C<sub>16</sub> a C<sub>20</sub>.

Los mejoradores del IV de polimetacrilato que se pueden emplear en la presente invención son de cualquier tipo de compuestos de polimetacrilato de tipo no dispersante o de tipo dispersante que se usan como mejoradores del IV para un aceite lubricante.

Los mejoradores del IV de polimetacrilato de tipo no dispersante pueden ser un polímero de un compuesto representado por la fórmula:

$$CH_2 = C(CH_3)-CO_2-R^1$$

En la fórmula (1) R¹ es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificado tal como los grupos: metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo.

Se puede incorporar dispersancia al PMA con un monómero polar apropiado por cualquier número de métodos conocidos por el experto tales como copolimerización, polimerización por injerto o post-reacción de una especie reactiva en o sobre el polímero. Típicamente, dichos métodos implican la incorporación de un grupo polar procedente de nitrógeno u oxígeno. Los grupos a base de nitrógeno proceden de aminas, por ejemplo, polialquilenaminas tales como dietilentriamina y trietilentetramina. Grupos a base de oxígeno son derivados de alcohol tales como metacrilatos de hidroxietilo o metacrilatos que contienen éter. Aunque los PMA a base de nitrógeno se ejemplifican en la presente invención, también se consideran los PMA a base de oxígeno dentro del alcance de la presente invención. Ejemplos de PMA a base de oxígeno son los procedentes de alcoholes polihídricos tales como glicoles, alcoholes trivalentes tales como glicerol y alcoholes superiores, tales como eritritol, pentaeritritol, manitol y similares. Por otra parte, los PMA que contienen éter son conocidos también en la técnica. Más detalles de PMA a base de oxígeno se pueden encontrar, por ejemplo, en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.249.545 y 3.052.648.

50 Ejemplos específicos de los mejoradores del IV de polimetacrilato dispersante son los copolímeros obtenidos por copolimerización de uno o más monómeros seleccionados de compuestos representados por la fórmula (1) con uno o más monómeros que contienen nitrógeno seleccionados de compuestos representados por las fórmulas (2) y (3):

$$CH_2 = C(R^2)CO_2 - R^3 - X^1$$

Fórmula 2

# $CH_2 = C(R^4) - X^2$

#### Fórmula 3

En las fórmulas (2) y (3) R² y R⁴ son cada uno independientemente hidrógeno o metilo, R³ es un grupo alquileno de cadena lineal o ramificado que tiene de aproximadamente 1 a aproximadamente 18 átomos de carbono, tales como los grupos etileno, propileno, butileno, pentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, undecileno, dodecileno, tridecileno, tetradecileno, pentadecileno, hexadecileno, heptadecileno y octadecileno, X¹ y X² son cada uno independientemente un resto amino o heterocíclico que tiene aproximadamente 1 o aproximadamente 2 átomos de nitrógeno y 0 a aproximadamente 2 átomos de oxígeno. Ejemplos específicos de X¹ y X² son grupos dimetilamino, dietilamino, dipropilamino, dibutilamino, anilino, toluidino, xilidino, acetilamino, benzoilamino, morfolino, pirolido, pirolido, pirolidonilo, pirolidonilo, pirolidono, imidazolino y pirazino.

Ejemplos específicos de los monómeros que contienen nitrógeno representados por la fórmula (2) o (3) son: metacrilato de dimetilaminometilo, metacrilato de dietilaminometilo, metacrilato de dietilaminoetilo, netacrilato de dietilaminoetilo, netacrilato de morfolinometilo, N-vinilpirrolidona, y mezclas de los mismos.

Un PMA beneficioso en particular empleado en la presente invención es un polímero de éster que tiene principalmente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, preferiblemente de aproximadamente 8 a aproximadamente 14, átomos de carbono. Se puede preparar por una reacción de polimerización con un monómero básico y un peróxido o iniciador azoico en un disolvente hidrocarbonado tal como tolueno o un aceite de parafina o de base sintética. Los monómeros básicos usados para preparar el PMA son principalmente ésteres de ácido monocarboxílico tales como: metacrilato, acrilato, crotonato, tiglicato y angelicato. El PMA también se puede preparar por reacción con copolímeros olefínicos (es decir, copolímero de etileno-propileno) en aceite.

El peso molecular promedio del PMA estará en el intervalo de desde aproximadamente 20.000 a aproximadamente 500.000. Preferiblemente, el peso molecular oscilará de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 300.000 y más preferiblemente, de aproximadamente 80.000 a aproximadamente 150.000.

Una discusión más de mejoradores del IV de PMA y mejoradores del IV de PMA dispersante se puede encontrar, por ejemplo, en "Lubricant Additives Chemistry and Applications", Autor, Leslie R. Rudnick, Capítulos 5 y 11, Marcel Dekker, Inc. Nueva York 2.003 v Patente de EE.UU. Nº 6.642.189.

En general, el Mejorador del IV está presente en la composición de aditivos de la presente invención en el intervalo de desde 1 a 99% en peso, preferiblemente de 5 a 95% en peso y más preferiblemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.

Una discusión más de mejoradores del IV de CPO dispersante se puede encontrar, por ejemplo, en "Lubricant Additives; Chemistry and Applications", Autor, Leslie R. Rudnick, Capítulo 5 y 10, Marcel Dekker, Inc, Nueva York 2 003

## El borato de metal alcalino hidratado

5

10

30

45

La composición de aditivos de la presente invención puede contener opcionalmente además una dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado como se describió anteriormente.

Los boratos de metal alcalino hidratados son conocidos en la técnica. Las patentes representativas que desvelan boratos y métodos de fabricación adecuados incluyen las Patentes de EE.UU. Nos. 3.313.727; 3.819.521; 3.853.772; 3.912.643; 3.997.454 y 4.089.790. 1-6

40 Los boratos de metal alcalino hidratados adecuados para uso en la presente invención se pueden representar por la siguiente fórmula general:

## $M_2O \bullet xB_2O_3 \bullet yH_2O$

en la que M es un metal alcalino, preferiblemente sodio o potasio; x es un número de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 4,5 (tanto entero como fraccionario) e y es un número de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 4,8. Son más preferidos los boratos de potasio hidratados, en particular los triboratos de potasio hidratados. Las partículas de borato hidratado tendrán en general un tamaño medio de partícula menor que 1 micrómetro.

En los boratos de metal alcalino empleados en esta invención, la relación de boro a metal alcalino oscilará preferiblemente de aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 4,5:1.

Las dispersiones oleosas de boratos de metal alcalino hidratados se preparan en general por formación, en agua desionizada, de una disolución de hidróxido de metal alcalino y ácido bórico, opcionalmente en presencia de una pequeña cantidad del correspondiente carbonato de metal alcalino. La disolución se añade después a una

composición de lubricante que comprende un aceite de viscosidad del lubricante, un dispersante y cualquier aditivo opcional que se tenga que incluir en la misma (por ej., un detergente u otros aditivos opcionales) para formar una emulsión que se deshidrata después.

Debido a su retención de grupos hidroxilo sobre el complejo de borato, estos complejos se refieren como "boratos de metal alcalino hidratados" y las composiciones que contienen emulsiones de aceite/agua de estos boratos de metal alcalino hidratados se refieren como "dispersiones oleosas de boratos de metal alcalino hidratados".

5

10

15

25

30

35

40

45

Las dispersiones oleosas preferidas de boratos de metal alcalino tendrán una relación de boro a metal alcalino de desde aproximadamente 2,5:1 a aproximadamente 4,5:1. En otra realización preferida, las partículas de borato de metal alcalino hidratado en general tendrán un tamaño medio de partícula menor que 1 micrómetro. Con respecto a esto, se ha encontrado que los boratos de metal alcalino hidratados empleados en esta invención tendrán preferiblemente un tamaño de partícula donde el 90% o más de las partículas es menor que 0,6 micrómetros.

En la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, el borato de metal alcalino hidratado comprenderá en general de 10 a 75% en peso, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 30 a aproximadamente 40% en peso del peso total de la dispersión oleosa de borato hidratado.

En general, cuando se emplea, la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado está presente en la composición de aditivos de la invención en el intervalo de desde aproximadamente 10 a aproximadamente 90% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.

Las composiciones de aditivos y las composiciones de lubricantes de la presente invención pueden emplear además tensioactivos, detergentes, otros dispersantes y otras condiciones como se describió anteriormente y conocidas para el experto en la materia. Opcionalmente, las composiciones de aditivos pueden contener un sulfonato alquilaromático o de poliisobutenilo.

Las dispersiones oleosas de boratos de metal alcalino hidratados empleadas en esta invención comprenden en general un dispersante, un aceite de viscosidad del lubricante y opcionalmente un detergente, que se describen además a continuación.

El dispersante empleado en la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado que se puede emplear opcionalmente en la presente invención puede ser dispersante sin cenizas tales como una alquenil-succinimida, un anhídrido alquenil-succínico, un éster de succinato de alquenilo y similares o mezclas de dichos dispersantes.

Los dispersantes sin cenizas se dividen en general en varios grupos. Uno de dichos grupos se refiere a copolímeros que contienen un éster carboxilato con una o más funciones polares adicionales, incluyendo amina, amida, imina, imida, hidroxilcarboxilo y similares. Estos productos se pueden preparar por copolimerización de acrilatos o metacrilatos de alquilo de cadena larga con monómeros de la función anterior. Dichos grupos incluyen copolímeros de metacrilato de alquilo - vinilpirrolidinona, copolímeros de metacrilato de alquilo -metacrilato de dialquilaminoetilo y similares. Adicionalmente, se pueden emplear amidas y poliamidas o ésteres y poliésteres de alto peso molecular tales como tetraetilenpentamina, polivinil-poliesteraratos y otras poliestearamidas. Son dispersantes preferidos alquenil-succinimidas de cadena larga N-sustituidas.

Las alquenil-succinimidas normalmente proceden de la reacción de ácido o anhídrido alquenil-succínico y alquilenpoliaminas. Se considera en general que estos compuestos tienen la fórmula:

en la que R<sup>7</sup> es un radical sustancialmente hidrocarbonado con un peso molecular de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000, es decir, R<sup>7</sup> es un radical hidrocarbilo, preferiblemente un radical alquenilo, que contiene de aproximadamente 30 a aproximadamente 200 átomos de carbono; Alq es un radical alquileno de desde aproximadamente 2 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, átomos de carbono, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se seleccionan de un alquilo o alcoxi C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> o hidrógeno, preferiblemente hidrógeno y z es un número entero de aproximadamente 0 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 0 a aproximadamente 3. El producto de reacción real de ácido o anhídrido alquilen-succínico y alquilen-poliamina comprenderá una mezcla de compuestos que incluye ácidos succinámicos y succinimidas. Sin embargo, es habitual

designar este producto de reacción como una succinimida de la fórmula descrita, puesto que esto será un componente principal de la mezcla. Véanse, por ejemplo, las Patentes de EE.UU. Nos. 3.202.678; 3.024.237 y 3.172.892.

Estas alquenilsuccinimidas N-sustituidas se pueden preparar haciendo reaccionar anhídrido maleico con un hidrocarburo olefínico seguido por hacer reaccionar el anhídrido alquenil-succínico resultante con la alquilen-poliamina. El radical R¹ de la fórmula anterior, es decir, el radical alquenilo, procede preferiblemente de un polímero preparado a partir de un monómero olefínico que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 átomos de carbono. Así, el radical alquenilo se obtiene por polimerización de una olefina que contiene de aproximadamente 2 a aproximadamente 5 átomos de carbono para formar un hidrocarburo con un peso molecular que oscila de aproximadamente 400 a aproximadamente 3.000. Dichos monómeros olefínicos se ejemplifican por: etileno, propileno. 1-buteno. 2-buteno. isobuteno y mezclas de los mismos.

Las polialquilenaminas preferidas usadas para preparar las succinimidas son de la fórmula:

5

10

15

20

25

30

$$H_2N$$
—Alq— $\left(\begin{array}{c} N - Alq \\ R^8 \end{array}\right)_Z NR^9R^{10}$ 

en la que z es un número entero de desde aproximadamente 0 a aproximadamente 10 y Alq, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> son como se definió anteriormente.

Las alquilenaminas incluyen principalmente metilenaminas, etilenaminas, butilenaminas, propilenaminas, pentilenaminas, hexilenaminas, heptilenaminas, octilenaminas, otras polimetilenaminas y también los homólogos cíclicos y los superiores de tales aminas como piperazina y piperazinas aminoalquilsustituidas. Se ejemplifican específicamente por etilendiamina, trietilentetraamina, propilendiamina, decametildiamina, octametilendiamina, diheptametilentriamina, tripropilentetraamina, tetraetilenpentamina, trimetilendiamina, pentaetilenhexamina, ditrimetilentriamina, 2-heptil-3-(2-aminopropil)-imidazolina, 4-metilimidazolina, N,N-dimetil-1,3-propanodiamina, 1,3-bis(2-aminoetil)imidazolina, 1-(2-aminopropil)-piperazina, 1,4-bis(2-aminoetil)piperazina y 2-metil-1-(2-aminobutil)piperazina. Homólogos superiores tales como se obtienen por condensación de dos o más de las alquilenaminas ilustradas anteriormente son útiles asimismo.

Las etilenaminas son especialmente útiles. Se describen con algún detalle bajo el título "Ethylene Amines" en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Vol. 5, págs. 898-905 (Interscience Publishers, Nueva York, 1.950).

La terminología "etilenamina" se usa en un sentido genérico para indicar una clase de poliaminas que conforma la mayor parte de la estructura:

#### H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH)<sub>a</sub>H

en la que a es un número entero de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.

Así, incluye, por ejemplo, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, tetraetilenpentamina, pentaetilenhexamina y similares.

También se incluyen dentro de la terminología "alquenilsuccinimidas" las succinimidas tratadas posteriormente tales como procedimientos de tratamiento posterior que implican carbonato de etileno desvelado por Wollenberg, et al., Patente de EE.UU. Nº 4.612.132; Wollenberg, et al., Patente de EE.UU. Nº 4.746.446 y similares así como otros procedimientos post-tratamiento, cada uno de los cuales se incorpora en la presente memoria por referencia en su totalidad.

Preferiblemente, el componente dispersante, tal como una polialquilensuccinimida, comprende de 2 a 40% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso, del peso de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.

Anhídridos polialquilen-succínicos o un derivado que no contiene nitrógeno del anhídrido polialquilen-succínico (tal como ácidos succínicos, sales de mono- o di-metal del Grupo I y/o Grupo II de ácidos succínicos, ésteres de succinato formados por la reacción de un anhídrido polialquilen-succínico, cloruro de ácido u otro derivado con un alcohol y similares) también son dispersantes adecuados para uso en las composiciones de esta invención.

El anhídrido polialquilen-succínico es preferiblemente un anhídrido poliisobutenil-succínico. En una realización preferida, el anhídrido polialquilen-succínico es un anhídrido poliisobutenil-succínico con un peso molecular medio numérico de al menos 500, más preferiblemente al menos aproximadamente 900 a aproximadamente 3.000 e incluso más preferiblemente de al menos aproximadamente 900 a aproximadamente 2.300.

- En otra realización preferida, se emplea una mezcla de anhídridos polialquilen-succínicos. En esta realización, la mezcla comprende preferiblemente un componente de anhídrido polialquilen-succínico de peso molecular bajo y un componente de anhídrido polialquilen-succínico de peso molecular alto. Más preferiblemente, el componente de bajo peso molecular tiene un peso molecular medio numérico de desde aproximadamente 500 a por debajo de 1.000 y el componente de peso molecular alto tiene un peso molecular medio numérico de desde aproximadamente 1.000 a aproximadamente 3.000. Incluso más preferiblemente, tanto los componentes de peso molecular bajo como alto son anhídridos poliisobutenil-succínicos. Alternativamente, diversos componentes de anhídrido de polialquilen-succínico de diversos pesos moleculares se pueden combinar como un dispersante así como una mezcla de los otros dispersantes referidos anteriormente como se identificó anteriormente.
- Como se indicó anteriormente, el anhídrido polialquilen-succínico es el producto de reacción de un polialquileno 15 (preferiblemente poliisobuteno) con anhídrido maleico. Se puede usar poliisobuteno clásico o metilvinilideno poliisobuteno en la preparación de dichos anhídridos polialquilen-succínicos. Se pueden usar procedimientos térmicos, cloración, radicales libres, catalizados por acido o cualquier otro en esta preparación. Ejemplos de anhídridos polialquilen-succínicos adecuados son PIBSA térmico (anhídrido poliisobutenil-succínico) descrito en la Patente de EE.UU. Nº 3.361.673; PIBSA de cloración descrito en la Patente de EE.UU. Nº 3.172.892; una mezcla de PIBSA térmico y de cloración descrita en la Patente de EE.UU. Nº 3.912.764; PIBSA de alta relación succínica 20 descrito en la Patente de EE.UU. Nº 4.234.435; PoliPIBSA descrito en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.112.507 y 5.175.225; PoliPIBSA de alta relación succínica descrito en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.565.528 y 5.616.668; PIBSA de radicales libres descrito en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.286.799, 5.319.030 y 5.625.004; PIBSA fabricado a partir de metilviniliden-polibuteno superior descrito en las Patentes de EE.UU. Nos. 4.152.499, 5.137.978 25 y 5.137.980; PIBSA de alta relación succínica fabricado a partir de metilviniliden-polibuteno superior descrito en la Publicación de la Solicitud de Patente Europea Nº EP 355 895; terpolímero PIBSA descrito en la Patente de EE.UU. Nº 5.792.729; PIBSA de ácido sulfónico descrito en la Patente de EE.UU. Nº 5.777.025 y la Publicación de la Solicitud de Patente Europea Nº EP 542 380 y PIBSA purificado descrito en la Patente de EE.UU. Nº 5.523.417 y la Publicación de la Solicitud de Patente Europea Nº EP 602 863.
- Preferiblemente, el anhídrido polialquilen-succínico u otro componente dispersante comprende de 2 a 40% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 20% en peso e incluso más preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 15% en peso, del peso de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.
- Típicamente, en la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, el borato de metal alcalino hidratado está en una relación de al menos 2:1 con respecto al anhídrido polialquilen-succínico u otro dispersante, aunque está preferiblemente en el intervalo de 2:1 a aproximadamente 10:1. En una realización más preferida la relación es al menos 5:1. En otra realización preferida, se emplean mezclas como se definió anteriormente de los anhídridos polialquilen-succínicos.
- La dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado que se emplea opcionalmente en las composiciones de aditivos de la presente invención puede contener opcionalmente un detergente. Hay una serie de materiales que son adecuados como detergentes para el fin de esta invención. Estos materiales incluyen fenatos (alto exceso de base o bajo exceso de base), fenato-estearatos, fenolatos, salicilatos, fosfonatos, tiofosfonatos y sulfonatos de alto exceso de base y mezclas de los mismos. Preferiblemente, se usan sulfonatos, tales como sulfonatos con alto exceso de base, sulfonatos con bajo exceso de base o fenoxisulfonatos. Además los propios ácidos sulfónicos también se pueden usar.
  - El detergente de sulfonato es preferiblemente una sal de metal alcalino o alcalino-térreo de un ácido hidrocarbilsulfónico que tiene de aproximadamente 15 a aproximadamente 200 carbonos. Preferiblemente la terminología "sulfonato" incluye las sales de ácido sulfónico procedentes de productos del petróleo. Dichos ácidos son conocidos en la técnica. Se pueden obtener por tratamiento de productos del petróleo con ácido sulfúrico o trióxido de azufre. Los ácidos así obtenidos son conocidos como ácidos sulfónicos de petróleo y las sales como sulfonatos de petróleo. La mayoría de los productos de petróleo que llegan a ser sulfonados contienen un grupo hidrocarbonado que se solubiliza en aceite. También están incluidas dentro del significado de "sulfonato" las sales de ácidos sulfónicos de compuestos alquilarílicos sintéticos. Estos ácidos también se preparan por tratamiento de un compuesto alquilarílico con ácido sulfúrico o trióxido de azufre. Al menos un sustituyente alquilo del anillo arílico es un grupo que se solubiliza en aceite, como se discutió anteriormente. Los ácidos así obtenidos son conocidos como ácidos alquilarilsulfónicos y las sales como alquilarilsulfonatos. Los sulfonatos en que el alquilo es cadena lineal son los sulfonatos alquilarílicos lineales conocidos.

50

55

60

Los ácidos obtenidos por sulfonación se convierten en las sales de metal por neutralización con un compuesto de metal alcalino o alcalino-térreo que reacciona con base para proporcionar sulfonatos de metal del Grupo I o Grupo II. En general, los ácidos se neutralizan con una base de metal alcalino. Las sales de metal alcalino-térreo se obtienen

a partir de la sal de metal alcalino por metátesis. Alternativamente, los ácidos sulfónicos se pueden neutralizar directamente con una base de metal alcalino-térreo. Los sulfonatos pueden estar entonces con exceso de base, aunque, para los fines de esta invención, el exceso de base no es necesario. Los materiales con exceso de base y los métodos para preparar tales materiales son conocidos para el experto en la materia. Véase, por ejemplo, la Patente de EE.UU. de LeSuer Nº 3.496.105, expedida el 17 de febrero de 1.970, en particular las columnas 3 y 4.

5

20

25

45

Los sulfonatos están presentes en la dispersión oleosa en la forma de sales de metal alcalino y/o alcalino-térreo o mezclas de los mismos. Los metales alcalinos incluyen litio, sodio y potasio. Los metales alcalino-térreos incluyen magnesio, calcio y bario, de los cuales se prefieren los dos últimos.

Se prefieren en particular, sin embargo, debido a su amplia disponibilidad, sales de los ácidos sulfónicos del petróleo, en particular los ácidos sulfónicos del petróleo que se obtienen por sulfonación de diversas fracciones hidrocarbonadas tales como fracciones de aceite lubricante y extractos ricos en aromáticos que se obtienen por extracción de un aceite hidrocarbonado con un disolvente selectivo, extractos que se pueden alquilar, si se desea, antes de la sulfonación haciéndolos reaccionar con olefinas o cloruros de alquilo por medio de un catalizador de alquilación; ácidos polisulfónicos orgánicos tales como ácido bencenodisulfónico que se puede o no alquilar y similares.

Las sales preferidas para uso en la presente invención son las de ácidos sulfónicos aromáticos alquilados en que el radical o los radicales alquilo contienen al menos aproximadamente 8 átomos de carbono, por ejemplo de aproximadamente 8 a aproximadamente 22 átomos de carbono. Otro grupo preferido de materiales de partida de sulfonato son los ácidos sulfónicos cíclicos alifático-sustituidos en que los sustituyentes alifáticos o los sustituyentes contienen un total de al menos 12 átomos de carbono, tales como los ácidos alquilarilsulfónicos, ácidos sulfónicos alquilcicloalifáticos, los ácidos sulfónicos alquilheterocíclicos y ácidos sulfónicos alifáticos en que el radical o los radicales alifáticos contienen un total de al menos 12 átomos de carbono. Ejemplos específicos de estos ácidos sulfónicos solubles en aceite incluyen ácidos sulfónicos de petróleo, ácidos naftalenosulfónicos mono- o polisustituidos con ceras, ácidos sulfónicos sustituidos, tales como ácidos cetilbencenosulfónicos, ácidos cetilfenilsulfónicos y similares, ácido sulfónico alifático, tal como ácidos sulfónicos de cera de parafina, ácidos sulfónicos de cera de parafina hidroxi-sustituidos, etc., ácidos sulfónicos cicloalifáticos, ácidos naftalenosulfónicos de petróleo, ácido cetilciclopentilsulfónico, ácidos ciclohexilsulfónicos mono- y poli-sustituidos con cera y similares. La terminología "ácidos sulfónicos de petróleo" se desea que cubra todos los ácidos sulfónicos que proceden directamente de productos del petróleo.

30 Los sulfonatos de metal del Grupo II típicos adecuados para uso en la presente invención incluyen los sulfonatos de metal ejemplificados como sigue: aceite blanco bencenosulfonato de calcio, aceite blanco bencenosulfonato de blanco bencenosulfonato de magnesio, dipolipropenbencenosulfonato dipolipropenbencenosulfonato de bario, dipolipropenbencenosulfonato de magnesio, sulfonato de petróleo caoba de calcio, sulfonato de petróleo caoba de bario, sulfonato de petróleo caoba de magnesio, triacontilsulfonato de calcio, 35 triacontilsulfonato de magnesio, laurilsulfonato de calcio, laurilsulfonato de bario, laurilsulfonato de magnesio, etc. La concentración de sulfonato de metal que se puede emplear puede variar por un amplio intervalo, dependiendo de la concentración de partículas de borato de metal alcalino. Cuando está presente, sin embargo, la concentración de detergente oscilará en general de aproximadamente 0,2 a aproximadamente 10% en peso y preferiblemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 7% en peso, basado en el peso total de la dispersión oleosa de borato 40 hidratado. Además, las composiciones de esta invención pueden contener una mezcla de tanto un sulfonato de metal como un dispersante sin cenizas, como se describió anteriormente, donde la relación es un factor para conseguir la estabilidad apropiada de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.

El aceite de viscosidad del lubricante usado para formar las dispersiones oleosas de borato de metal alcalino hidratado puede ser cualquier aceite lubricante a base de hidrocarburo o un stock de aceite de base sintético. Asimismo, estos aceites lubricantes se pueden añadir a las dispersiones de aceite y composiciones de aditivo que las contienen, como se describe en la presente memoria, en cantidades adicionales, para formar composiciones de aceite lubricante acabadas. Los aceites lubricantes a base de hidrocarburos pueden proceder de fuentes sintéticas o naturales y pueden ser base parafínica, nafténica o aromática o mezclas de las mismas. El aceite diluyente puede ser natural o sintético y pueden ser grados de viscosidad diferentes.

50 En la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, el aceite lubricante comprende típicamente de aproximadamente 30 a aproximadamente 70% en peso, más preferiblemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 55% en peso, basado en el peso total de la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.

Cuando se emplea la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado está presente en la composición de aditivos de la presente invención en el intervalo de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 99% en peso, preferiblemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 95% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.

## **Formulaciones**

5

10

25

30

35

45

50

La composición de aditivos de la presente invención que contiene la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y mejorador del IV, y opcionalmente, la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado, se puede mezclar además con aditivos adicionales para formar envases de aditivos que contienen las presentes composiciones de aditivo. Estos envases de aditivo comprenden típicamente de aproximadamente 10 a aproximadamente 80% en peso de la composición de aditivos de la presente invención descrita anteriormente y de aproximadamente 90 a aproximadamente 20% en peso de uno o más de los aditivos clásicos seleccionados del grupo que consiste en: dispersantes sin cenizas (0-10% en peso), detergentes (0-5% en peso), hidrocarburos sulfurados (0-40% en peso), hidrogenofosfato de dialquilo (0-15% en peso), ditiofosfatos de cinc (0-20% en peso), fosfatos de alquilamonio y/o tio-ditiofosfatos (0-20% en peso), fosfitos (0 a 10% en peso) ésteres de ácidos grasos de polialcoholes (0-10% en peso), 2,5-dimercaptotiadiazol (0-5% en peso), benzotriazol (0-5% en peso), disulfuro de molibdeno dispersado (0-5% en peso), inhibidores de espuma (0-2% en peso) e imidazolinas (0-10% en peso) y similares, en los que cada % en peso está basado en el peso total de la composición de aditivos.

Se pueden formular composiciones de aceite lubricante acabado completamente formuladas de esta invención a partir de estos envases de aditivo en mezcla adicional con un aceite de viscosidad del lubricante. Preferiblemente, el envase del aditivo descrito anteriormente se añade a un aceite de base de viscosidad del lubricante en una cantidad de desde aproximadamente 1 a aproximadamente 40% en peso, preferiblemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 20% en peso, para proporcionar la composición de aceite lubricante acabado, en la que el % en peso del envase de aditivo está basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.

20 Una variedad de otros aditivos puede estar presente en los aceites lubricantes de la presente invención. Estos aditivos incluyen antioxidantes, inhibidores del óxido, inhibidores de la corrosión, agentes de presión extrema, agentes antiespumantes, otros agentes anti-desgaste y una variedad de otros aditivos conocidos en la técnica.

## **Ejemplos**

La invención se ilustrará además por los siguientes ejemplos, que explican realizaciones ventajosas en particular. Aunque se proporcionan los ejemplos para ilustrar la presente invención, no se desea que la limiten.

# Ejemplo 1

La composición de aditivos de la presente invención se evaluó en un aceite lubricante por sus propiedades antiadherentes después de un ensayo usando un banco SAE Nº 2, que evalúa fluidos de transmisión durante sincronización. Los pares de fricción usados en este banco comprendían un anillo sincronizador de latón y un cono de engranaje de acero.

Durante cada ciclo del ensayo, se rota el cono a una velocidad determinada, después el anillo se desplaza a lo largo del eje del cono para su frenado hasta que se bloquea. Al final de cada ciclo, el anillo se libera.

Si tiene lugar adhesión, se mide un torque de adhesión cuando se reanuda la rotación del cono. Durante el ensayo, el aceite lubricante y las partes de metal se calientan a una temperatura entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C. La presión de contacto es aproximadamente 20 MPa y la velocidad de deslizamiento inicial es 1,6 m/s.

El coeficiente anti-adherencia para este ensayo se calculó como sigue:

Coeficiente anti-adherencia = 1- (Nº de ciclos con adherencia)

(Nº Total de ciclos en ensayo)

De acuerdo con esto, un coeficiente anti-adherencia de 0 indica la presencia de cono en el anillo que se adhiere durante cada ciclo del ensayo. A la inversa, un coeficiente de anti-adherencia de 1 indica que no se observó ninguna adherencia durante la duración completa del ensayo. Así, cuanto mayor es el coeficiente de anti-adherencia, hasta un máximo de 1, mejor es la realización de anti-adherencia del aceite lubricante.

Las composiciones de aceite lubricante de ensayo se formularon como sigue, todos los aceites formulados tienen la misma viscosidad (aproximadamente de 9x10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s (9 cSt)):

Composición de lubricante 1

Se preparó composición de lubricante 1 que contenía lo siguiente:

a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,

- b) 12% en peso de un Mejorador del IV de polimetacrilato de cadena larga vendido bajo la denominación Viscoplex® 0-113 (disponible en RohMax Additives GmbH, Darmstadt, Alemania) y
- c) 78% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante 2

- 5 Se preparó composición de lubricante 2 que contenía lo siguiente:
  - a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
- b) 12% en peso de un Mejorador del IV de polimetacrilato de cadena larga dispersante vendido bajo la denominación Viscoplex® 0-110 (disponible en RohMax Additives GmbH, Darmstadt, Alemania) y
  - c) 78% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante 3

Se preparó composición de lubricante 3 que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía
   aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
  - b) 12% en peso de un Mejorador del IV de polimetacrilato de cadena corta vendido bajo la denominación Viscoplex® 0-030 (disponible en RohMax Additives GmbH, Darmstadt, Alemania) y
  - c) 78% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.
- 20 Composición de lubricante 4 (no la invención)

Se preparó composición de lubricante 4 que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
- b) 12% en peso de un Mejorador del IV de copolímero olefínico de etileno-propileno dispersante con un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 39.000 (Paratone® 8500 disponible en Chevron Oronite Company, LLC, San Ramon, California) y
  - c) 78% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante 5

35

- 30 Se preparó composición de lubricante 5 que contenía lo siguiente:
  - a) 7% en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30% en peso del triborato de potasio hidratado, dispersado en un aceite neutro 150 N,
  - b) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
    - c) 12% en peso de un Mejorador del IV de polimetacrilato de cadena larga vendido bajo la denominación Viscoplex® 0-113 (disponible en RohMax Additives GmbH, Darmstadt, Alemania), y
    - d) 71% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante A (comparativo)

- 40 Se preparó composición de lubricante A comparativa que contenía lo siguiente:
  - a) 7% en peso de una dispersión oleosa de triborato de potasio hidratado, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 30% en peso del triborato de potasio hidratado, dispersado en un aceite neutro 150 N y
  - b) 93% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante B (comparativo)

Se preparó composición de lubricante B comparativa que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante y
- b) 90% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante C (comparativa):

Se preparó composición de lubricante C comparativa que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía
   aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
  - b) 12% en peso de un Mejorador del IV de copolímero olefínico de etileno-propileno de tipo no dispersante con un peso molecular promedio ponderal de aproximadamente 90.000 (Paratone® 8002 disponible en Chevron Oronite Company, LLC, San Ramon, California), y
- 15 c) 78% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante D (comparativa):

20

Se preparó composición de lubricante D comparativa que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante,
- b) 0,5% en peso de una poliisobutenil-mono-succinimida y
- c) 89,5% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

Composición de lubricante E (comparativa):

Se preparó composición comparativa de lubricante E que contenía lo siguiente:

- a) 10% en peso de una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal, en el que la dispersión oleosa contenía aproximadamente 10% en peso de los sólidos de nitruro de boro hexagonal, dispersados en un aceite neutro 150 N que contenía un agente estabilizante
  - b) 0,5% en peso de una poliisobutenil-bis-succinimida y
  - c) 89,5% en peso de una mezcla 50/50 de aceite neutro (150 N más 600 N) y aceite de polialfaolefina sintético.

30 Tabla 1

Muestra	Nº de Ciclos con Cono sobre Anillo que se Adhiere	Nº Total de Ciclos	Coeficiente anti- adherencia
Aceite base	5.000	5.000	0
Composición comparativa A	8.100	8.100	0
Composición comparativa B	6.600	6.600	0
Composición comparativa C	5.700	5.700	0
Composición comparativa D	6.400	6.400	0
Composición comparativa E	8.100	8.100	0
Composición 1	500	7.100	0,93
	1.050	5.600	0,81

# ES 2 403 780 T3

Composición 2	100	6.800	0,99
Composición 3	1.200	6.850	0,82
Composición 4 (no la invención)	200	20.000	0,99
Composición 5	650	20.000	0,97

Los datos anteriores demuestran que la composición de aditivos de la presente invención proporciona realización anti-adherencia significativa y muestran una mejora acusada sobre las composiciones comparativas.

De la descripción anterior, diversas modificaciones y cambios en la invención descrita anteriormente tendrán lugar para los expertos en la materia. Estando todas dichas modificaciones dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas se desea que estén incluidas en la presente memoria.

## REIVINDICACIONES

- 1. Una composición de aditivos para un aceite de transmisión que comprende:
- a) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y
- b) un mejorador del índice de viscosidad seleccionado del grupo que consiste en:
  - i) un polimetacrilato no dispersante y
  - ii) un polimetacrilato dispersante,

5

25

en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de desde 99:1 a 1:99.

- 2. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de desde 5:95 a 95:5.
  - 3. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal tiene una distribución de tamaño de partícula en la que el 90% o más de las partículas son menores que 0,5 micrómetros.
- 4. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal
   15 contiene un aceite de viscosidad del lubricante y de 1 a 50% en peso de sólidos de nitruro de boro hexagonal, basado en el peso total de la dispersión oleosa.
  - 5. La composición de aditivos según la reivindicación 4, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal contiene además un tensioactivo como un estabilizante.
- 6. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal está presente en la composición de aditivos en el intervalo de desde 10 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.
  - 7. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que el polimetacrilato no dispersante contiene cadenas laterales de hidrocarburos de cadena corta que contienen 1 a 7 átomos de carbono, cadenas laterales de hidrocarburo de cadena intermedia que contienen 8 a 15 átomos de carbono o cadenas laterales de hidrocarburo de cadena larga que contienen 16 o más átomos de carbono.
  - 8. La composición de aditivos según la reivindicación 1, en la que el polimetacrilato dispersante contiene cadenas laterales de hidrocarburo de cadena corta que contienen 1 a 7 átomos de carbono, cadenas laterales de hidrocarburos de cadena intermedia que contienen 8 a 15 átomos de carbono o cadenas laterales de hidrocarburos de cadena larga que contienen 16 o más átomos de carbono.
- 30 9. La composición de aditivos según la reivindicación 1, que comprende además una dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado.
  - 10. La composición de aditivos según la reivindicación 9, en la que el metal alcalino en el borato de metal alcalino hidratado es sodio o potasio.
  - 11. La composición de aditivos según la reivindicación 10, en la que el metal alcalino es potasio.
- 35 12. La composición de aditivos según la reivindicación 9, en la que el borato de metal alcalino hidratado es triborato de potasio hidratado.
  - 13. La composición de aditivos según la reivindicación 9, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene un borato de metal alcalino hidratado, un dispersante y un aceite de viscosidad del lubricante.
- 14. La composición de aditivos según la reivindicación 13, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 10 a 75% en peso del borato de metal alcalino hidratado, basado en el peso total de la dispersión oleosa.
  - 15. La composición de aditivos según la reivindicación 14, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 2 a 40% en peso del dispersante, basado en el peso total de la dispersión oleosa.
- 16. La composición de aditivos según la reivindicación 15, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene además un detergente.
  - 17. La composición de aditivos según la reivindicación 16, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado contiene de 0,2 a 10% en peso del detergente, basado en el peso total de la dispersión oleosa.

# ES 2 403 780 T3

- 18. La composición de aditivos según la reivindicación 9, en la que la dispersión oleosa de borato de metal alcalino hidratado está presente en la composición de aditivos en el intervalo de desde 10 a 90% en peso, basado en el peso total de la composición de aditivos.
- 19. Una composición de aceite lubricante que comprende una cantidad principal de un aceite de transmisión de
   viscosidad del lubricante y una cantidad reductora de adherencia del sincronizador eficaz de una composición de aditivos que comprende:
  - a) una dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal y
  - b) un mejorador del índice de viscosidad seleccionado del grupo que consiste en:
  - i) un polimetacrilato no dispersante y
- 10 ii) un polimetacrilato dispersante,
  - en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de 99:1 a1:99.
  - 20. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 19, en la que la relación en peso de la dispersión oleosa de nitruro de boro hexagonal al mejorador del índice de viscosidad está en el intervalo de desde 5:95 a 95:5.
- 15 21. La composición de aceite lubricante según la reivindicación 19, en la que la composición de aceite lubricante contiene de 1 a 20% en peso de la composición de aditivos, basado en el peso total de la composición de aceite lubricante.
  - 22. El uso de una composición de aditivos según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en un aceite de engranaje de transmisión manual.