

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 408 859**

51 Int. Cl.:

C10M 135/28 (2006.01)

C10M 135/30 (2006.01)

C10M 173/00 (2006.01)

C10N 30/12 (2006.01)

C10N 30/06 (2006.01)

C10N 40/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09767971 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2013 EP 2379687**

54 Título: **Fluidos hidráulicos basados en agua que contienen ácidos ditiodi(arilcarboxílicos)**

30 Prioridad:

19.12.2008 DE 102008064004

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

21.06.2013

73 Titular/es:

**CLARIANT FINANCE (BVI) LIMITED (100.0%)
Citco Building Wickhams Cay P.O. Box 662
Road Town, Tortola, VG**

72 Inventor/es:

**KUPFER, RAINER y
COHRS, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 408 859 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

Fluidos hidráulicos basados en agua que contienen ácidos ditiodi(arilcarboxílicos)

5 La presente invención se refiere a fluidos hidráulicos basados en agua que contienen ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) y que presentan propiedades técnicas de aplicación mejoradas, así como al uso de ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) en calidad de aditivo anticorrosión o de lubricación en fluidos hidráulicos.

10 Fluidos hidráulicos basados en agua pasan a emplearse en una pluralidad de aplicaciones, particularmente cuando, debido a fluidos hidráulicos que salen del sistema hidráulico y que contienen aceite mineral, existen riesgos de incendio o peligros para el medioambiente. Sectores de aplicación típicos son acerías, herrerías, minerías de carbón e instalaciones de explotación de petróleo, así como parques eólicos.

15 En virtud del efecto lubricante reducido con respecto a líquidos con contenido en aceite mineral y de un riesgo de corrosión incrementado, pasan a emplearse adicionalmente paquetes de aditivos cuidadosamente ajustados. Un fluido hidráulico basado en agua contiene típicamente los siguientes componentes (descritos, p. ej., en el documento DE-A-2 534 808 o bien T. Mang, W. Dressel: "Lubricants and Lubrications", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, Capítulo 11.4.6):

20	(1) agua	35 - 70 %
	(2) espesante o reductor del punto de congelación (p. ej. glicoles)	25 - 50 %
	(3) agente lubricante	0 - 20 %
	(4) agente anticorrosivo	0 - 10 %
	(5) agente para el ajuste del valor del pH (p. ej. alcanolaminas)	0 - 10 %
25	(6) antiespumantes	0 - 2 %
	(7) antioxidantes	0 - 2 %
	(8) colorantes	0 - 0,1 %

30 El valor del pH se encuentra típicamente en el intervalo alcalino, por norma general es pH > 9. El aumento del valor del pH coopera en la anticorrosión. Una importancia decisiva se le otorga, según la composición anterior, a los agentes anticorrosivos y lubricantes.

35 El documento EP-A-0 059 461 da a conocer polialquilenglicoles en calidad de agentes lubricantes que sirven también como agentes anticorrosivos, así como al empleo de ditiofosfonatos en calidad de agentes lubricantes.

El documento DE-A-2 534 808 describe poliamidas oxalquiladas a base de ácidos dicarboxílicos y oligoaminas que presentan propiedades lubricantes mejoradas y su uso en fluidos hidráulicos basados en agua.

40 El documento US-4434066 da a conocer ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos con hidroxilo o nitro en calidad de agentes lubricantes en fluidos hidráulicos acuosos.

45 El documento US-4138346 da a conocer monoésteres y diésteres del ácido fosfórico y compuestos de azufre tales como mercaptobenzotiazoles, ditiobis(tiazoles) y disulfuros de alquilo en calidad de agentes lubricantes en fluidos hidráulicos acuosos.

El documento WO-9634076 da a conocer en calidad de agentes anticorrosivos en fluidos hidráulicos acuosos ácidos carboxílicos alifáticos o bien sus sales de metales alcalinos o de amonio.

50 El documento EP-A-0 059 461 da a conocer dietanolamidas de ácidos carboxílicos, aminas e imidazolinas sustituidas, etoxilatos de ácidos grasos en calidad de agentes anticorrosivos en fluidos hidráulicos acuosos.

El documento US-4452710 da a conocer en calidad de agentes anticorrosivos en fluidos hidráulicos acuosos amidas de ácidos carboxílicos con una función ácido carboxílico libre adicional.

55 A los requisitos mencionados de un buen efecto lubricante y anticorrosión se agregan otros a los fluidos hidráulicos acuosos utilizados hoy en día.

Mediante la incorporación de sales durante el uso del líquido o mediante el uso, necesario por motivos

económicos, de agua dura o incluso agua marina para la formulación del líquido se exige una compatibilidad del agua dura y de los electrolitos de los aditivos. Muchos de los aditivos actualmente conocidos no cumplen una o varias de estas condiciones. Así, muchos ácidos carboxílicos y, ante todo, ésteres del ácido fosfórico no son estables frente a la dureza del agua.

5 Además de ello, por motivos económicos y ecológicos se renuncia a menudo a agentes antiespumantes, con lo que la elección se limita a aditivos no espumantes. Etoxilatos y otros alcoxilatos, ácidos carboxílicos alifáticos, en particular ácidos grasos, así como alcanolamidas de ácidos carboxílicos alifáticos son conocidos en virtud de su estructura de tensioactivo por su intenso efecto espumante.

10 Los aditivos no sólo deben presentar buenas propiedades eco-toxicológicas, particularmente cuando los fluidos hidráulicos pasan a emplearse en zonas ecológicamente sensibles tal como el Mar del Norte o el Océano Glacial. Así, cada uno de los aditivos debe cumplir los criterios OSPAR de un fluido hidráulico para su empleo en la explotación del petróleo en el Mar del Norte, que requieren una buena biodegradación y una baja toxicidad. Muchos aditivos no cumplen estos criterios. Así, imidazolininas y mercaptobenzotiazoles no están admitidos en virtud de su toxicidad frente a organismos marinos, de manera que a menudo pasan a emplearse aditivos con propiedades técnicas de aplicación peores. Asimismo en el sentido de una inocuidad ecológica y también por consideraciones económicas es deseable una concentración de partida de los aditivos lo más baja posible. Esto resulta difícil a menudo, ya que los aditivos, que alcanzan un efecto determinado, p. ej. lubricación, ejercen a menudo una influencia negativa sobre otras propiedades, p. ej. empeoran la anticorrosión. Así, es conocido que etoxilatos, ante todo cuando están muy etoxilados, determinan ciertamente una buena lubricación, pero son perjudiciales para la anticorrosión (véase T. Mang, W. Dressel: "Lubricants and Lubrications", Wiley-VCH, Weinheim, 2001, capítulo 14:3). Una mejora esencial lo representan, por lo tanto, componentes que son multifuncionales o bien que presentan efectos sinérgicos con otros aditivos.

25 Por consiguiente, misión de la presente invención era encontrar agentes anticorrosivos y aditivos lubricantes para fluidos hidráulicos basados en agua, mejorados, de baja formación de espuma, estables frente al agua dura, con buenas propiedades eco-toxicológicas y que requieran sólo una baja concentración inicial.

30 En la bibliografía (Lubrication Engineering 1977, vol. 33, página 291) se describe que sales de metales alcalinos del ácido ditiodibenzoico en lubricantes de corte de metales acuosos presentan sólo un efecto lubricante débil en comparación con ácidos con contenido en azufre alifáticos. Se encontró que ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) de la fórmula 1 presentan, en particular a valores de pH elevados, muy buenas propiedades anticorrosivas. Además, se encontró que los ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) disponen también de buenas propiedades lubricantes, suficientes para la aplicación en fluidos hidráulicos. Además, no forman espuma, son estables frente al agua dura y los electrolitos y presentan una escasa toxicidad con respecto a organismos acuáticos.

40 Como otra propiedad particularmente positiva se encontró que, en combinación con agentes anticorrosivos solubles en agua, se puede conseguir una anticorrosión adicionalmente mejorada con respecto al empleo único de estos agentes anticorrosivos solubles en agua. Mediante el efecto sinérgico de los ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) con agentes anticorrosivos solubles en agua habituales se puede reducir la concentración de partida del paquete de aditivos en el fluido hidráulico. Los ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) son compatibles con los aditivos habituales, dados a conocer en el estado de la técnica arriba mencionado. Mediante el empleo de mezclas sinérgicas a base de agentes anticorrosivos y ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) se pueden producir fluidos hidráulicos para los sectores de aplicación conocidos, pero particularmente para aplicaciones en mar abierto en zonas ecológicamente sensibles tales como el Mar del Norte, que son ecológica y económicamente superiores a los sistemas hasta ahora conocidos y allí admitidos.

Por consiguiente, son objeto de la invención fluidos hidráulicos basados en agua que contienen

- a) agua
- 50 b) al menos un glicol, un poliglicol o ambos, y
- c) 0,1 a 30% en peso de al menos un compuesto de la fórmula 1,



en donde

- M significa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio,
- 55 Ar¹ y Ar², independientemente uno de otro, significan grupos aromáticos de uno o varios núcleos que

pueden portar sustituyentes o que pueden contener heteroátomos.

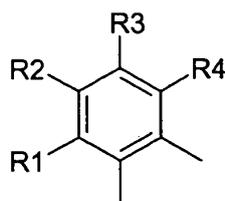
Otro objeto de la invención es el uso de los compuestos de la fórmula (1) en cantidades de 0,1 a 30% en peso en calidad de agente anticorrosivo o mejorador de la lubricación en fluidos hidráulicos basados en agua.

5 Otro objeto de la invención es un procedimiento para mejorar las propiedades de anticorrosión y de lubricación de fluidos hidráulicos basados en agua, añadiendo a un fluido hidráulico 0,1 a 30% en peso de un compuesto de la fórmula (1).

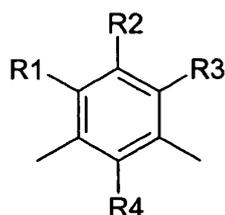
10 En el caso de los sustituyentes M se trata, en el caso del ácido libre, de hidrógeno, en el caso de sales, de iones de metales alcalinos, iones de metales alcalinotérreos o iones amonio. En el caso de los iones amonio se trata preferiblemente de compuestos que proceden mediante protonación de las aminas descritas en el texto siguiente como agentes de neutralización.

15 Los radicales arilo Ar^1 y Ar^2 pueden ser iguales o diferentes. Condicionado por la preparación, se prefieren, sin embargo, compuestos en los que los dos componentes aromáticos estén sustituidos de igual manera. Preferiblemente, en el caso de Ar^1 y Ar^2 se trata de grupos aromáticos de un núcleo o de dos núcleos, en particular de grupos aromáticos de un núcleo. En el caso de Ar^1 y Ar^2 se trata preferiblemente de derivados del ácido benzoico de un núcleo de las fórmulas 2a-2c. Ar^1 y Ar^2 pueden contener heteroátomos.

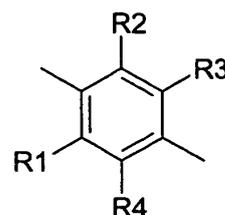
20 En las fórmulas siguientes, las dos valencias libres designan los puntos de unión con el puente disulfuro y con el grupo COOM.



(2a)



(2b)

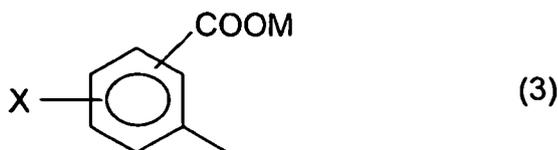


(2c)

25 Los sustituyentes R^1 - R^4 en los radicales Ar^1 y Ar^2 son preferiblemente, independientemente uno de otro, hidrógeno, radicales alquilo C_1 - C_{20} y/o alqueno C_2 a C_{20} lineales, ramificados y/o cíclicos, átomos de halógeno, grupos nitro, grupos amino, grupos alcoxi, grupos hidroxilo o hidroxilo-alquilo C_1 - C_{20} . Preferiblemente, en el caso de los radicales alquilo o alqueno se trata de radicales de cadena corta con 1 a 6 átomos de carbono que no empeoran demasiado la solubilidad en agua, p. ej. radicales metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, iso-butilo y terc-butilo.

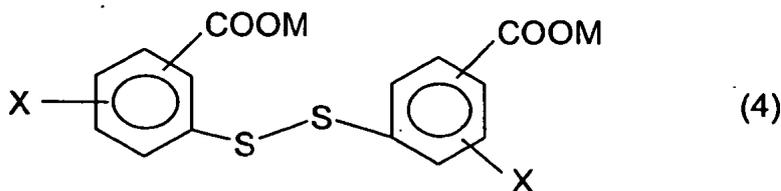
30 De acuerdo con la invención, se prefieren, además, compuestos que en el componente aromático sólo portan otro sustituyente, es decir, en los que tres de los radicales R^1 - R^4 representan hidrógeno. De manera particularmente preferida, el radical que no es hidrógeno se encuentra en posición meta o para con respecto al puente disulfuro. En una forma de realización preferida, Ar^1 y Ar^2 tienen el modelo de sustitución de (2a) y (2c) particularmente preferido es el modelo de sustitución de la fórmula (2a).

35 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, cada uno de los radicales Ar^1 y Ar^2 representa un radical aromático de un solo núcleo de la fórmula (3)

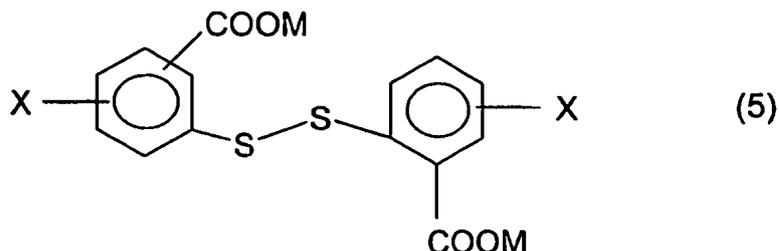


(3)

40 en donde la valencia libre indica la posición del puente disulfuro, y X representa un grupo alquilo C_1 a C_4 , un grupo nitro o un átomo de halógeno. En esta forma de realización, el compuesto de la fórmula (1) corresponde a la fórmula (4)



Además, se prefiere que el compuesto de la fórmula (1) corresponda a la fórmula (5)



en donde X tiene el significado arriba indicado.

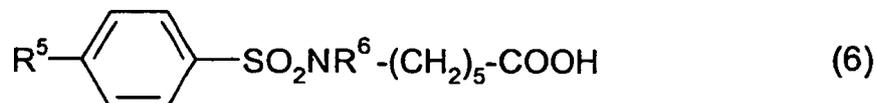
- 5 De manera particularmente preferida, X se encuentra en posición para con respecto al puente disulfuro.
- De manera particularmente preferida, X es un grupo metilo o etilo.
- 10 En otra forma de realización particularmente preferida, la fórmula (1) representa ácido ditiobenzóico, es decir, R¹, R², R³ y R⁴ son H.

La preparación de los compuestos de la fórmula (1) es conocida del estado de la técnica y se describe a modo de ejemplo en el documento EP-A-0 085 181.

- 15 Otro objeto de la invención son fluidos hidráulicos basados en agua que, en combinación con ácidos ditiodi(arilcarboxílicos), contienen otro agente anticorrosivo.

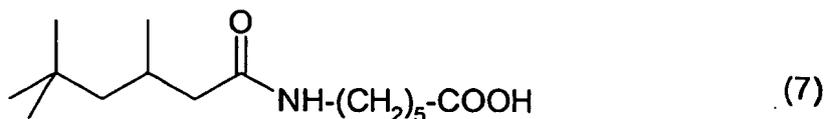
- 20 En una realización preferida, los fluidos hidráulicos contienen, junto a los ácidos ditiodi(arilcarboxílicos) al menos otro agente anticorrosivo. Agentes anticorrosivos adecuados son ácido bencenosulfónico y ácido amidocaproico, ácido toluenosulfónico y ácido aminocaproico, ácido bencenosulfónico y ácido (N-metil)amidocaproico, ácido toluenosulfónico y ácido (N-metil)amidocaproico (todos de la fórmula (6), ácidos alcanoilamidocarboxílicos, particularmente ácido isononanoilamidocaproico (fórmula (7)) y ácido triazin-2,4,6-tris(amino)hexanoico (fórmula (8)) o bien las sales de metales alcalinos, alcalinotérreos y de amina de los compuestos de las fórmulas (6) - (8).

- 25 a) Ácidos toluen- o benceno-sulfonamidocaproicos (fórmula (6))



con R⁵, R⁶ = H o CH₃

- 30 b) ácido isononanoilamidocaproico (fórmula (7))



- c) ácido triazin-trisaminohexanoico (fórmula (8))

particularmente preferida de 9 - 10 con un agente de neutralización. Agentes de neutralización adecuados son aminas de la fórmula (10)



5 en donde
 R^8 , R^9 y R^{10} , independientemente uno de otro, representan hidrógeno o un radical hidrocarbonado con 1 a 100 átomos de C.

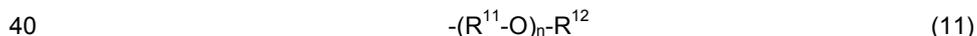
10 En una primera forma de realización preferida, R^8 y/o R^9 y/o R^{10} , independientemente uno de otro, representan un radical alifático. Éste tiene preferiblemente 1 a 24, de manera particularmente preferida 2 a 18 y, en especial, 3 a 6 átomos de C. El radical alifático puede ser lineal, ramificado o cíclico. Además, puede estar saturado o insaturado. Preferiblemente, el radical alifático está saturado. El radical alifático puede portar sustituyentes tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_5$, ciano, nitrilo, nitro y/o arilo $\text{C}_5\text{-C}_{20}$, tales como, por ejemplo, radicales fenilo.
 15 Los radicales arilo $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ pueden estar sustituidos, por su parte, eventualmente con átomos de halógeno, radicales alquilo halogenados, grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, hidroxilo, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_5$ tales como, por ejemplo, metoxi, amida, ciano, nitrilo y/o nitro. En una forma de realización particularmente preferida, R^8 y/o R^9 y/o R^{10} representan, independientemente uno de otro, hidrógeno, un radical alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_6$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_6$ y, en especial, representan un radical alquilo con 1, 2 ó 3 átomos de C. Estos radicales pueden portar hasta tres sustituyentes. Radicales alifáticos R^8 y/o R^9 y/o R^{10} particularmente preferidos son hidrógeno, metilo, etilo, hidroxietilo, n-propilo, iso-propilo, hidroxipropilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo, hidroxibutilo, n-hexilo, ciclohexilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo y metilfenilo.

25 En otra forma de realización preferida, R^8 y R^9 forman, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, un anillo. Este anillo tiene preferiblemente 4 o más tal como, por ejemplo, 4, 5, 6 o más miembros del anillo. Miembros del anillo adicionales preferidos son en este caso átomos de carbono, nitrógeno, oxígeno y azufre. Por su parte, los anillos pueden portar de nuevo sustituyentes tales como, por ejemplo, radicales alquilo. Estructuras de anillo adecuadas son, por ejemplo, radicales morfolinilo, pirrolidinilo, piperidinilo, imidazolilo y azepanilo. En una forma de realización preferida, R^{10} representa entonces H o un radical alquilo con 1 a 12 átomos de carbono.

30 En otra forma de realización preferida, R^8 , R^9 y/o R^{10} representan, independientemente uno de otro, un grupo arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ eventualmente sustituido o un grupo heteroaromático con 5 a 12 miembros del anillo, eventualmente sustituido.

35 En otra forma de realización preferida, R^8 , R^9 y/o R^{10} representan, independientemente uno de otro, un radical alquilo interrumpido por heteroátomos. Heteroátomos particularmente preferidos son oxígeno y nitrógeno.

Así, R^8 , R^9 y/o R^{10} , independientemente uno de otro, representan preferiblemente radicales de la fórmula (11)



en donde

R^{11} representa un grupo alquilo con 2 a 6 átomos de C y preferiblemente con 2 a 4 átomos de C tal como, por ejemplo, etileno, propileno, butileno o mezclas de los mismos,
 45 R^{12} representa hidrógeno, un radical hidrocarbonado con 1 a 24 átomos de C o un grupo de la fórmula $\text{-NR}^{13}\text{R}^{14}$,
 n representa un número entre 2 y 50, preferiblemente entre 3 y 25 y, en particular, entre 4 y 10 y
 R^{13} , R^{14} , independientemente uno de otro, representan hidrógeno, un radical alifático con 1 a 24 átomos de C y preferiblemente 2 a 18 átomos de C, un grupo arilo o un grupo heteroarilo con 5 a 12 miembros del anillo,
 50 un grupo poli(oxialquilo) con 1 a 50 unidades de poli(oxialquilo), derivándose las unidades de polioxialquilo de unidades de óxido de alquilo con 2 a 6 átomos de C, o R^{13} y R^{14} , junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo con 4, 5, 6 o más miembros del anillo.

55 De manera adicionalmente preferida, R^8 , R^9 y/o R^{10} representan, independientemente uno de otro, radicales de la fórmula (12)



en donde

R^{15} representa un grupo alquileo con 2 a 6 átomos de C y, preferiblemente, con 2 a 4 átomos de C tal como, por ejemplo, etileno, propileno o mezclas de los mismos,

5 cada uno de R^{16} , independientemente uno de otro, representa hidrógeno, un radical alquilo o hidroxialquilo con hasta 24 átomos de C tal como, por ejemplo, 2 a 20 átomos de C, un radical polioxialquileo $-(R^{11}-O)_p-$ R^{12} , o un radical poliiminoalquileo $-[R^{15}-N(R^{16})]_q-(R^{16})$, en donde R^{11} , R^{12} , R^{15} y R^{16} tienen los significados arriba indicados y q y p, independientemente uno de otro, representan 1 a 50 y

m representa un número de 1 a 20 y, preferiblemente, de 2 a 10, tal como, por ejemplo, tres, cuatro, cinco o seis.

10

Los radicales de la fórmula (12) contienen preferiblemente 1 a 50, en particular 2 a 20 átomos de nitrógeno.

Agentes de neutralización particularmente preferidos son alquilaminas solubles en agua tales como metilamina, dimetilamina, trimetilamina, etilamina, dietilamina, trietilamina, propilamina y mono-, di- y tri-alquilaminas de 15 cadena más larga, en la medida en que éstas sean solubles en agua al menos en un 1% en peso, preferiblemente en un 1 - 5% en peso. Las cadenas de alquilo pueden estar en este caso ramificadas. Asimismo adecuadas son oligoaminas tales como etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina, tetraetilenpentamina, sus homólogos superiores, así como mezclas a base de éstos. Otras aminas adecuadas en esta serie son los representantes alquilados, particularmente metilados de estas oligoaminas tales como N,N-dimetildietilenamina, N,N-dimetilpropilamina y aminas de mayor longitud de cadena y/o más alquiladas del mismo principio estructural. Conforme a la invención, son particularmente adecuadas alcanolaminas tales monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, diglicolamina, triglicolamina y homólogos superiores, metildietanolamina, etildietanolamina, propildietanolamina, butildietanolamina y alquildietanolaminas de cadena más larga, pudiendo ser el radical alquilo cíclico y/o ramificado. Otras alcanolaminas adecuadas son dialquiletanolaminas tales como dimetiletanolamina, dietiletanolamina, dipropiletanolamina, dibutiletanolamina y dialquiletanolaminas de cadena más larga, pudiendo ser el radical alquilo también ramificado o cíclico. Además, en el sentido de la invención, pueden también utilizarse aminopropanol, aminobutanol, aminopentanol y homólogos superiores, así como las correspondientes mono- y di- 20 metilpropanolaminas y los mono- y di-alquilaminoalcoholes de cadena más larga. Finalmente, son adecuadas aminas especiales tales como 2-amino-2-metilpropanol (AMP), 2-aminopropanodiol, 2-amino-2-etilpropanodiol, 2-aminobutanodiol y otros 2-aminoalcoholes, alcoholes de aminoalquilamina, tris(hidroximetil)aminometano, así como también representantes cerrados en el extremo tales como metilglicolamina, metildiglicolamina y homólogos superiores, di(metilglicol)amina, di(metildiglicol)amina y sus homólogos superiores, así como las correspondientes triaminas y polialquilenglicolaminas (p. ej. Jeffamine[®]). Habitualmente, y en el sentido de la invención se emplean mezclas de las aminas arriba mencionadas con el fin de ajustar valores de pH deseados.

35

Otros agentes de neutralización adecuados son los óxidos e hidróxidos de los metales alcalinos y/o alcalinotérreos tales como, p. ej., hidróxido de litio, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio y óxido de calcio.

Los agentes de neutralización mencionados se emplean en cantidades que se requieren para el ajuste de un valor del pH deseado del fluido hidráulico. Este valor del pH deseado se encuentra en 7 - 11, preferiblemente en 8 - 10, de manera particularmente preferida en 9 - 10. Las cantidades requeridas para ello de agente de neutralización se encuentran, por lo general, entre 0,1 - 10%.

40

Los fluidos hidráulicos pueden contener conforme a la invención, junto a agua, un reductor del punto de congelación o regulador de la viscosidad. Reductores del punto de congelación adecuados son polioles que comprenden preferiblemente 2 a 10 grupos OH. Ejemplos de ellos son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y polietilenglicoles superiores, propilenglicol, dipropilenglicol y polipropilenglicoles superiores, los correspondientes metilglicoles, etil-, butil- y otros alquil-glicoles así como alquilpropilenglicoles. Asimismo, pueden utilizarse glicerol, diglicerol, triglicerol y homólogos superiores, 1,3-propanodiol así como sus oligómeros y polímeros. También 50 pueden utilizarse mezclas de los compuestos mencionados. Su concentración de partida se orienta en función del punto de congelación requerido, el cual puede oscilar fuertemente en función de la aplicación y sector de aplicación. Se emplean 1 - 50% en peso de reductor del punto de congelación, preferiblemente 20 - 50%, de manera particularmente preferida 30 - 40%.

50

Reguladores de la viscosidad adecuados son poliacrilatos, polimetacrilatos y polialquilenglicoles, en particular polialquilenglicoles de elevado peso molecular. Éstos pueden obtenerse mediante polimerización aniónica o catalizada con metales de óxidos de alquileo de la fórmula (9) o de sus mezclas con alcoholes mono-, di-, tri-, tetra- y poli-funcionales o aminas

55



en donde R⁷ es hidrógeno, metilo, etilo.

5 Si se emplean varios óxidos de alquileo, la polimerización puede tener lugar secuencialmente (disposición a modo de bloque de los monómeros) o con una mezcla de los óxidos (disposición casual de los monómeros). Alcoholes de partida adecuados para estos polialquilenglicoles son, p. ej., etilenglicol, propilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol y otros alcoholes polivalentes. Aminas adecuadas son, p. ej., los compuestos mencionados en lo que sigue como agentes de neutralización, en la medida en que éstos contengan enlaces N-H de carácter ácido. Estos polialquilenglicoles se eligen habitualmente no sólo según su peso molecular, sino según su viscosidad a 40 °C o 50 °C que habitualmente puede ascender a unos pocos mPas hasta 50.000 mPas y más, y se orienta en función de la aplicación. La concentración de partida de los reguladores de la viscosidad se orienta en función de la viscosidad deseada y puede ascender a 1 - 50%, preferiblemente a 20 - 50%, de manera particularmente preferida a 30 - 40%.

15 Conforme a la invención, también pueden emplearse los aditivos mencionados en el estado conocido de la técnica antiespumantes, colorantes y antioxidantes en el fluido hidráulico. En la forma de realización preferida puede, sin embargo, renunciarse a ellos por los motivos mencionados.

20 La preparación de los fluidos hidráulicos de acuerdo con la invención puede tener lugar mediante mezclado a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas, directamente a partir de los componentes o mediante dilución con agua de un paquete de aditivos previamente preparado o también mediante dilución con una mezcla a base de agua y del reductor del punto de congelación de un paquete de aditivos previamente preparado. Si el fluido hidráulico se prepara directamente a partir de los componentes, se aconseja disponer el agua y eventualmente el reductor del punto de congelación y la subsiguiente adición de los demás componentes, añadiéndose preferiblemente primero los agentes de neutralización, después el compuesto de la fórmula (1), luego – en caso de que sea necesario – los otros lubricantes y los agentes anticorrosivos adicionales. Al final se añaden otros aditivos tales como antiespumantes, colorantes, antioxidantes y reguladores de la viscosidad. Si el paquete de aditivos se prepara por separado, entonces se dispone el agua y el reductor del punto de congelación, siempre que sea parte del paquete de aditivos, después se añaden, en la secuencia anterior, los agentes de neutralización y, a continuación, los demás componentes. En el caso de viscosidades elevadas, en particular cuando el reductor del punto de congelación no sea parte del paquete de aditivos, puede ser necesaria durante la mezclado una temperatura mayor que la temperatura ambiente, pero esta temperatura no rebasa, por norma general, los 80 –100 °C. En el caso de viscosidades particularmente elevadas, el paquete de aditivos puede diluirse con agua.

35 Todos los datos de porcentaje en esta solicitud son porcentajes en peso que se refieren al peso total del fluido hidráulico. Se destacan las excepciones.

Ejemplos

40 Ácidos ditioldiarilcarboxílicos según la fórmula (2a) se designan en lo que sigue con *o*- (orto), de la fórmula (2b) con *m*- (meta) y de la fórmula (2c) con *p* – (para). Las concentraciones de partida se eligieron de modo que los fluidos hidráulicos alcanzan la anticorrosión deseada (ninguna corrosión en el caso de una concentración de partida de 15%).

45 Ejemplo 1 (estado conocido de la técnica) – fluido hidráulico A consistente en:

agua	43%
monoetilenglicol	40%
monoetanolamina	5%
trietanolamina	3%
50 mezcla a base de ésteres del ácido mono- y di-butilfosfórico	7%
ácido isononanoilamidocaproico	2%

Ejemplo 2 (estado conocido de la técnica) – fluido hidráulico B consistente en:

agua	43%
------	-----

	monoetilenglicol	40%
	monoetanolamina	2%
	trietanolamina	5%
	polímero de bloques de OE-OP M _w 600 (polialquilenglicol)	5%
5	ácido isononanoilamidocaproico	5%
	Ejemplo 3 – fluido hidráulico C consistente en:	
	agua	46%
10	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
	ácido ditiodibenzoico	7%
	Ejemplo 4 – fluido hidráulico D consistente en:	
15	agua	44%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	4%
20	ácido <i>m</i> -ditiodibenzoico	9%
	Ejemplo 5 – fluido hidráulico E consistente en:	
	agua	42%
	monoetilenglicol	40%
25	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	5%
	ácido <i>p</i> -ditiodibenzoico	8%
	Ejemplo 6 – fluido hidráulico F consistente en:	
30	agua	46%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
	ácido <i>o</i> -ditiodi(4-clorobenzoico)	7%
35	Ejemplo 7 – fluido hidráulico G consistente en:	
	agua	46%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
40	ácido <i>o</i> -ditiodi(4-metilbenzoico)	7%
	Ejemplo 8 – fluido hidráulico H consistente en:	
45	agua	46%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
	ácido <i>o</i> -ditiodi(4-nitrobenzoico)	7%
50	Ejemplo 9 – fluido hidráulico I consistente en:	
	agua	45%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
	ácido <i>o</i> -ditiodi(2,5-dimetilbenzoico)	8%
55	Ejemplo 10 – fluido hidráulico J consistente en:	
	agua	45%
	monoetilenglicol	40%

	trietanolamina	4%
	monoetanolamina	3%
	ácido 1,1'-ditiodi(naftalen-2-carboxílico)	9%
5	Ejemplo 11 – fluido hidráulico K consistente en:	
	agua	46%
	monoetilenglicol	40%
	trietanolamina	3%
	monoetanolamina	3%
10	ácido 5,5'-ditiodi(quinolin-6-carboxílico)	9%
	Ejemplo 12 – fluido hidráulico L consistente en:	
	agua	49%
	monoetilenglicol	40%
15	trietanolamina	5%
	monoetanolamina	2%
	ácido o-ditiodibenzoico	2%
	ácido isononanoilamidocaproico	2%

20

Tabla 1: Propiedades técnicas de aplicación de los fluidos A-L

La Tabla demuestra la actividad y estabilidad mejoradas de los fluidos hidráulicos C a K y, en particular, J (muestra el efecto sinérgico con ácido isononanoilamidocaproico) de acuerdo con la invención.

Criterio de ensayo	Fluido hidráulico											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Aspecto (20°C)	Fluido transparente											
Valor del pH (al 1% en agua)	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5
Estabilidad en agua dura ¹⁾	turbio, sedimento	transparente										
Estabilidad en agua marina ²⁾	turbio, sedimento	transparente										
Comportamiento antiespumante	Espuma débil											
Ensayo de lubricación (Reichert) ³⁾ Desgaste (mm ²) Medidor del ruido (m)	20,9 31	29,7 87	12,2 6	18,3 10	20,2 35	14,5 15	12,5 10	15,5 16	13,1 11	17,6 23	19,5 28	22,5 36
Anticorrosión (DIN 51360/2) ⁴⁾	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%	15%

Explicaciones de la Tabla 1:

- 1) disolución al 20% en agua, 20 °dH (correspondiente a 350 ppm de CaCO₃), aspecto después de 24 h, 20 °C
- 2) disolución al 50% en agua marina, aspecto después de 24 h a 20 °C
- 3) balanza de desgaste por rozamiento según Reichert, peso 1,5 kg, recorrido 100 m, velocidad de circulación 1,6 m/s; material rodillos de acero
- 4) concentración límite a la que el papel de filtro permanece todavía sin oxidar

Los Ejemplos 3 a 11 muestran la estabilidad superior y la escasa espuma de los fluidos hidráulicos de acuerdo con la invención con respecto al estado conocido de la técnica. Los Ejemplo 3-12 confirman el efecto lubricante mejorado y las propiedades anticorrosivas con el único uso de un ácido ditioldi(arilcarboxílico), el Ejemplo 12 muestra cómo mediante el efecto sinérgico con otro agente anticorrosivo se puede conseguir una concentración de partida reducida de la combinación de sustancias activas agente lubricante/agente anticorrosivo (4% con respecto a al menos 7% en los Ejemplos 1 a 11), sin perder la actividad. Mediante el efecto sinérgico de los ácidos ditioldi(arilcarboxílicos) con agentes anticorrosivos solubles en agua habituales se puede reducir la concentración de partida del paquete de aditivos en el fluido hidráulico tal como lo muestra el Ejemplo 12 con respecto a los Ejemplos 1 y 2 (combinaciones conocidas de sustancias activas)

Tabla 2: Datos eco-toxicológicos

La Tabla 2 muestra datos eco-toxicológicos típicos para aditivos de corrosión y lubricantes tal como se requieren según OSPAR para su empleo en el Mar del Norte. Los requisitos según OSPAR solamente los cumplen el ácido ditioldi(benzoico).

Ejemplo	Aditivo	Biodegradación (OECD 306)	Toxicidad en algas (CE ₅₀)	Toxicidad en peces (CL ₅₀)
Regulación OSPAR	-	> 20% o > 60%	> 10 mg/l	> 10 mg/l
Comparación	mercaptobenzotiazol	< 20%	< 1 mg/l	< 10 mg/l
Comparación	N-aminoetiloleil-imidazolina	> 60%	< 1 mg/l	< 10 mg/l
Aditivo del Ejemplo 3	Ácido ditioldi(benzoico) (en forma de sal)	> 30%	> 100 mg/l	> 100 mg/l

REIVINDICACIONES

1.- Fluidos hidráulicos, que contienen

- 5 a) agua
 b) al menos un glicol, un poliglicol o ambos, y
 c) 0,1 a 30% en peso de al menos un compuesto de la fórmula 1,



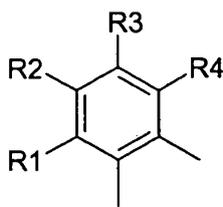
en donde

- 10 M significa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio,
 Ar¹ y Ar², independientemente uno de otro, significan grupos aromáticos de uno o varios núcleos que pueden portar sustituyentes o que pueden contener heteroátomos.

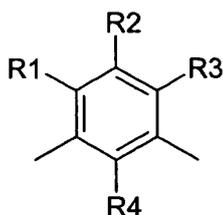
2.- Fluidos hidráulicos según la reivindicación 1, que contienen 35 - 70% en peso de agua y 25 - 50% en peso de un glicol, un poliglicol o ambos.

15

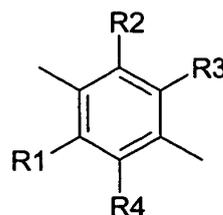
3.- Fluidos hidráulicos según la reivindicación 1 y/o 2, en donde Ar¹ y Ar² representan grupos de las fórmulas 2a - 2c



(2a)



(2b)



(2c)

- 20 en donde R¹, R², R³, R⁴, independientemente uno de otro, significan H, CH₃, alquilo o alquenilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃ a C₂₀, halógeno, NO₂, NO₃, CN, OX, NH₂, NHX o N(X)₂, siendo X alquilo C₁-C₂₀ o cicloalquilo C₃ a C₂₀.

4.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde los radicales Ar¹ y Ar² portan en cada caso únicamente un sustituyente junto al grupo carboxilo y el puente disulfuro, que no es H.

- 25 5.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, en donde cada uno de los radicales Ar¹ y Ar² representa un anillo aromático de un solo núcleo de la fórmula 3



(3)

en donde la valencia libre indica la posición del puente disulfuro, y X representa un grupo alquilo C₁ a C₄, un grupo nitro o un átomo de halógeno.

30

6.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, en donde X se encuentra en posición para con respecto al puente disulfuro.

7.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, en donde X es un grupo metilo o etilo.

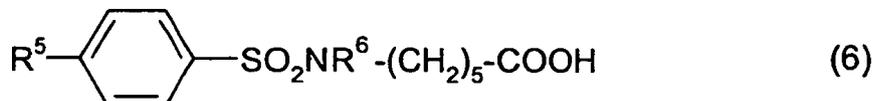
35

8.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la fórmula 1 representa ácido ditiodibenzoico.

9.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene al menos un agente

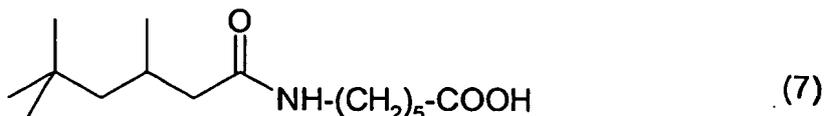
anticorrosivo adicional, elegido del grupo que consiste en

- a) ácidos toluen- o benceno-sulfonamidocaproicos de la fórmula 6

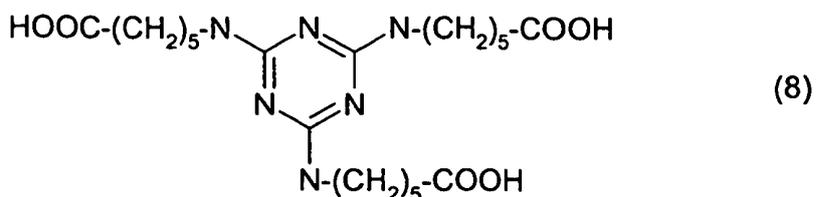


5 con $\text{R}^5, \text{R}^6 = \text{H o CH}_3$

- b) ácido isononanoilamidocaproico de la fórmula 7



- 10 y
c) ácido triazin-trisaminohexanoico de la fórmula 8



15 10.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, que contienen al menos un agente anticorrosivo adicional elegido del grupo de los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, de los ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, de los ácidos policarboxílicos alifáticos o aromáticos, de las semiamidas del ácido ftálico, de alcanosulfonamidas, de los ácidos alcanosulfonamidocarboxílicos.

20 11.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 10, que contienen un agente lubricante para reducir el rozamiento y el desgaste.

25 12.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 11, que contienen un agente de neutralización elegido del grupo de las aminas, alcanolaminas, hidróxidos y óxidos de metales alcalinos, hidróxidos y óxidos de metales alcalinotérreos.

30 13.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 12, que contienen un reductor del punto de congelación elegido del grupo de los etilenglicoles, propilenglicoles, alquilglicoles, alquilpropilenglicoles.

35 14.- Fluidos hidráulicos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13, que contienen un agente espesante, elegido del grupo de los poliacrilatos, polimetacrilatos, polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polialquilenglicoles.

15.- Uso de 0,1 a 30% en peso de un compuesto de la fórmula 1,



en donde
35 M significa hidrógeno, metal alcalino, metal alcalinotérreo o amonio,
 Ar^1 y Ar^2 , independientemente uno de otro, significan grupos aromáticos de uno o varios núcleos que pueden portar sustituyentes o que pueden contener heteroátomos,
en calidad de aditivo anticorrosión o de lubricación en fluidos hidráulicos.