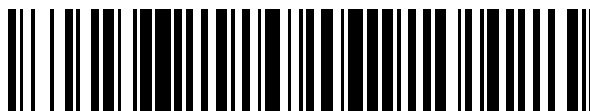


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 483 128**

51 Int. Cl.:

C10M 133/12 (2006.01)

C10M 169/04 (2006.01)

C10N 30/04 (2006.01)

C10N 30/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2009 E 09755990 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2350241**

54 Título: **Utilización de un aditivo a base de oligómeros para estabilizar una composición lubricante para cadena de transporte**

30 Prioridad:

10.10.2008 FR 0856872

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

05.08.2014

73 Titular/es:

**NYCO SA (100.0%)
66 Avenue des Champs Elysées
75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GOUJON, GÉRARD;
SEVERAC, FLORENCE y
BOREL-GARIN, MARC**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 483 128 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

Utilización de un aditivo a base de oligómeros para estabilizar una composición lubricante para cadena de transporte.

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere al campo de los lubricantes para cadenas de transporte, en particular para cadenas de transporte sometidas a una alta temperatura.

10

Estado de la técnica

Los sistemas de cintas transportadoras se utilizan enormemente en las cadenas de fabricación industrial, con el fin de transportar piezas u objetos durante la fabricación de una ubicación de partida a una ubicación de llegada, en general de un primer puesto de tratamiento hacia un segundo puesto de tratamiento.

15

El desplazamiento de las cintas transportadoras se realiza generalmente por medio de correas o de cadenas de transporte que se arrastran a su vez mediante el paso sobre poleas en rotación.

20

Con el fin de reducir la fuerza mecánica necesaria para el desplazamiento de las cintas transportadoras y de ralentizar simultáneamente el desgaste de las cadenas de transporte, las cadenas de transporte se lubrican de manera continua, tal como se describe por ejemplo en las patentes US nº 6.548.455 y US nº 6.372.698.

25

De modo general, un buen lubricante para cadena de transporte presenta una buena adhesión a los metales, una capacidad para lubricar los elementos en fricción permanente y una buena resistencia al espesamiento.

30

En determinados campos de la industria, como por ejemplo en la industria del vidrio, en la panadería industrial, en los hornos de secado de pinturas, en la fabricación de paneles de lana de vidrio o de lana de roca, en la fabricación de latas de conserva o de latas de bebidas, en la industria del cemento, o incluso en la industria del automóvil, las piezas o los objetos durante la fabricación se someten a una o varias etapas de tratamiento térmico, mediante transporte a través de un horno. En estos campos de la industria, en los que los sistemas de transporte se exponen a una alta temperatura, las cadenas de transporte deben lubricarse con aceites que conserven sus propiedades cuando se someten a temperaturas elevadas, a menudo superiores a 150°C.

35

En tales condiciones de utilización a alta temperatura, resulta que la vida útil de los lubricantes a base de aceite mineral era insuficiente para ser compatible con las exigencias técnicas y económicas de mantenimiento de los sistemas de transporte. Además, en las mismas condiciones, los lubricantes a base de poli- α -olefinas (PAO) no eran compatibles, debido a la generación de residuos de PAO que conlleva la formación de depósitos duros y adherentes a la superficie de las piezas de las cadenas de transporte.

40

De manera general, composiciones lubricantes resistentes a alta temperatura para cadena de transporte deben caracterizarse al mismo tiempo:

45

- por una pérdida de masa reducida a lo largo de un periodo de tiempo prolongado,
- por el mantenimiento de la viscosidad deseada a lo largo de un periodo de tiempo prolongado, y
- por una descomposición rápida que conlleva una formación reducida de depósitos residuales.

50

Se precisa que los lubricantes para cadenas de transporte se aplican inicialmente por la totalidad de la longitud de la cadena gracias a sistemas distribuidores adaptados. Luego, la cadena lubricada se pone en funcionamiento continuo y es el objeto de un nuevo ciclo de lubricación cuando el lubricante aplicado inicialmente ha perdido sus propiedades lubricantes. Se entiende que una puesta en servicio continua de cintas de transporte requiere que el lubricante utilizado deje que permanezca una cantidad lo más reducida posible de compuestos de degradación residuales, con el fin de evitar que cada nuevo ciclo de lubricación esté precedido por un ciclo de limpieza de la cadena de transporte.

55

Esta limitación técnica no existe en el campo de los lubricantes para motores que se utilizan mediante la puesta en circulación cerrada del fluido aceitoso procedente de un cárter. En este otro campo técnico, el lubricante utilizado simplemente se vacía y se alimenta el cárter con lubricante nuevo.

60

Se conocen del estado de la técnica aceites termoestables para cadena de transporte que están constituidos por mezclas de aceite mineral y de aceites a base de ésteres de poliol. La termoestabilidad de estas mezclas lubricantes es superior a la termoestabilidad de cada uno de los aceites minerales o sintéticos tomados de forma aislada. Este tipo de composiciones lubricantes también puede comprender diversos agentes aditivos, tales como antioxidantes, detergentes, agentes dispersantes, agentes antidesgaste, agentes modificadores de la viscosidad, agentes antiespumantes, inhibidores de la corrosión, etc. Concretamente, tales aceites termoestables pueden contener agentes antioxidantes seleccionados de composiciones que contienen azufre, aminas aromáticas, fenoles o incluso

65

compuestos liposolubles que contienen metales de transición, tal como se describe por ejemplo en la patente US nº 7.053.026 (The Lubrizol Corporation).

También se conoce de la técnica anterior la patente US nº 6.426.324 que describe una composición antioxidante resultante de la reacción de una difenilamina y de una N-aril-naftilamina en presencia de un peróxido orgánico.

La patente US nº 6.426.324 describe por su parte un oligómero de diarilamina que presenta propiedades antioxidantes cuando se introduce en aceites lubricantes. En particular, describe que los oligómeros de difenilaminas están particularmente adaptados para una utilización en los aceites de motor y de turbina de aviación.

La patente US nº 3.509.214 describe agentes antioxidantes obtenidos mediante calentamiento de N-fenilnaftilamina, de N-naftil-naftilamina y/o de difenilamina en presencia de un agente oxidante. Estos compuestos están destinados a utilizarse en aceites lubricantes para motores de automóviles o turbinas de aviación.

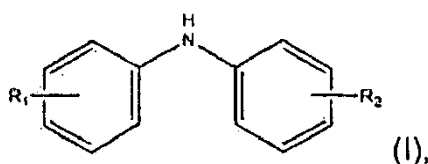
La patente US nº 5.160.647 describe composiciones lubricantes que comprenden un aceite lubricante, un aminonaftaleno sustituido y, opcionalmente, una diarilamina. Este documento describe que estas composiciones pueden utilizarse para la lubricación de turbinas de aviación.

No obstante, existe la necesidad constante de composiciones lubricantes para cadenas de transporte expuestas a alta temperatura, alternativas o mejoradas con respecto a las composiciones lubricantes conocidas.

Sumario de la invención

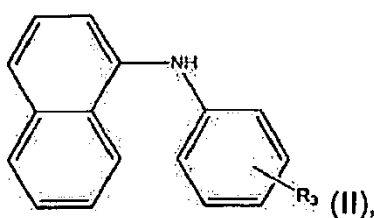
La presente invención se refiere a la utilización de una mezcla de oligómeros tal como se define en la reivindicación 1 y que es en particular el producto de la reacción de aminas aromáticas seleccionadas de entre:

- (i) la reacción entre sí de compuestos de difenilamina (DPA) de la siguiente fórmula (I):



en la que los grupos R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí, un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono,

- (ii) la reacción entre sí de compuestos de fenil- α -naftilamina (PAN) de la siguiente fórmula (II):



en la que el grupo R_3 significa un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono, y

- (iii) la reacción de un compuesto (DPA) de fórmula (I) anterior con un compuesto (PAN) de fórmula (II) anterior para estabilizar una composición lubricante para cadena de transporte sometida a una temperatura de por lo menos 120°C,

caracterizada por que la mezcla de oligómeros comprende menos del 6% en peso de monómeros de tipo PAN (II) y DPA (I) y comprende un porcentaje acumulado de compuestos de trímero y tetrámero de por lo menos el 45%, con respecto al peso total de la mezcla de oligómeros.

La composición lubricante se elige preferentemente de los aceites a base de ésteres sintéticos.

En particular, la composición lubricante está adaptada para lubricar una cadena de transporte sometida a una temperatura de por lo menos 150°C, mejor de por lo menos 180°C e incluso mejor de por lo menos 200°C.

Descripción de las figuras

La figura 1 ilustra la comparación de las curvas de evaporación de dos composiciones lubricantes de la invención a base de ésteres de polioles, con composiciones lubricantes comparativas a base de los mismos ésteres de polioles. En abscisas: la duración de la exposición a alta temperatura (200°C), expresada en horas. En ordenadas: el grado de evaporación, expresado en porcentaje de masa residual de la composición considerada con respecto a la masa a tiempo 0 de la misma composición.

La figura 2 ilustra la comparación de las curvas de evaporación de una composición lubricante de la invención, a base de ésteres de polioles, con dos composiciones lubricantes comparativas a base de los mismos ésteres de polioles. En abscisas: la duración de la exposición a alta temperatura (200°C), expresada en horas. En ordenadas: el grado de evaporación, expresado en porcentaje de masa residual, con respecto a la masa a tiempo 0 de la composición.

La figura 3 ilustra curvas de evaporación de dos composiciones lubricantes comparativas, a base de un trimelitato de alcohol. En abscisas: la duración de la exposición a alta temperatura (200°C), expresada en horas. En ordenadas: el grado de evaporación, expresado en porcentaje de masa residual, con respecto a la masa a tiempo 0 de la composición.

La figura 4 ilustra la comparación de las curvas de evaporación de una composición lubricante de la invención, a base de poliéster con una composición lubricante comparativa a base del mismo poliéster. En abscisas: la duración de la exposición a alta temperatura (200°C), expresada en horas. En ordenadas: el grado de evaporación, expresado en porcentaje de masa residual, con respecto a la masa a tiempo 0 de la composición.

La figura 5 ilustra la comparación de las curvas de evaporación de una composición lubricante de la invención, a base de poliéster con una composición lubricante comparativa a base del mismo poliéster. En abscisas: la duración de la exposición a alta temperatura (200°C), expresada en horas. En ordenadas: el grado de evaporación, expresado en porcentaje de masa residual, con respecto a la masa a tiempo 0 de la composición.

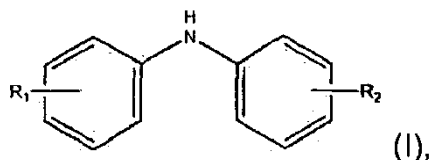
Descripción detallada de la invención

De manera sorprendente, se ha mostrado según la invención que las propiedades de termoestabilidad de una composición lubricante para cadena de transporte podían mejorarse incorporando en el aceite una mezcla de oligómeros constituidos (i) por motivos de difenilamina o derivados de difenilamina, (ii) por motivos de fenil- α -naftilamina o derivados de fenil- α -naftilamina, o (iii) por una combinación de motivos (i) y (ii), tal como se reivindica en la reivindicación 1.

De manera sorprendente, se ha mostrado según la invención que la adición de una composición de oligómeros tal como se describió anteriormente permite la obtención de una composición lubricante para cadena de transporte que conserva su capacidad de lubricación a lo largo de un periodo de tiempo prolongado.

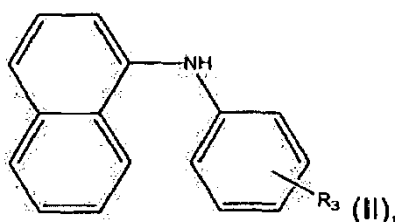
La presente invención tiene como objetivo la utilización de una mezcla de oligómeros tal como se define en la reivindicación 1 y que es en particular el producto de la reacción de aminas aromáticas seleccionadas de entre:

(i) la reacción entre sí de compuestos de difenilamina (DPA) de la siguiente fórmula (I):



en la que los grupos R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí, un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono,

(ii) la reacción entre sí de compuestos de fenil- α -naftilamina (PAN) de la siguiente fórmula (II):



en la que el grupo R₃ significa un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono, y

(iii) la reacción de un compuesto (DPA) de fórmula (I) anterior con un compuesto (PAN) de fórmula (II) anterior

para estabilizar una composición lubricante para cadena de transporte sometida a una temperatura de por lo menos 120°C, caracterizada por que la mezcla de oligómeros comprende menos del 6% en peso de monómeros de tipo PAN (II) y DPA (I) y comprende un porcentaje acumulado de compuestos de trímero y tetrámero de por lo menos el 45%, con respecto al peso total de la mezcla de oligómeros.

Determinadas mezclas de oligómeros, denominadas a continuación "aditivos", del tipo de los definidos anteriormente, se conocen en el estado de la técnica, para su aplicación a la estabilización de aceites de alta temperatura para las turbinas de gas de reactores de avión. En esta aplicación conocida, se había mostrado que tales aditivos presentaban propiedades antioxidantes/anticorrosión y la capacidad de reducir la variación del índice de acidez. En esta aplicación anterior, la presencia de tales aditivos conllevaba un aumento progresivo de viscosidad del lubricante con el tiempo de utilización, concretamente debido a la evaporación progresiva en el tiempo de las fracciones más volátiles del aceite lubricante. En estas aplicaciones, la calidad de la composición lubricante se verifica a intervalos de tiempo regulares y un aumento demasiado grande del valor de la viscosidad o del valor del índice de acidez desencadena la operación de vaciado y de reemplazo de dicho lubricante.

Según la invención, se ha mostrado que una primera característica, que se busca generalmente para un lubricante para cadena de transporte a alta temperatura, a saber una evaporación que está significativamente retardada en el tiempo, se mejora mediante la adición del aditivo anterior, con respecto a la evaporación constatada para un lubricante comparativo que no comprende dicho aditivo. Como se muestra en los ejemplos, la adición del aditivo anterior a una composición lubricante permite, en determinados casos, duplicar la duración de utilización de la composición lubricante a alta temperatura, con respecto a un lubricante comparativo que no comprende dicho aditivo.

También se ha mostrado que, con el aditivo tal como se describió anteriormente, se aumenta considerablemente la duración de utilización a alta temperatura debido a que se retarda el momento en el que se constata un fuerte aumento de la viscosidad debido a la polimerización de compuestos contenidos en el aceite, lo que se materializa mediante una gelificación de la composición lubricante que conlleva una pérdida casi total de su capacidad lubricante.

Además, también se ha mostrado en los ejemplos que la adición de un aditivo tal como describió anteriormente permite la obtención de una composición lubricante que puede descomponerse rápidamente, sin generar una cantidad de depósito residual sobre las piezas de la cadena de transporte, superior a la cantidad de depósito constatada con un lubricante comparativo que no contiene dicho aditivo.

Estas propiedades del aditivo anterior, para composiciones lubricantes para cadena de transporte a alta temperatura, son muy inesperadas, teniendo en cuenta los efectos de la adición de oligómeros que podía esperar el experto en la materia.

En particular, es inesperado que la adición de oligómeros conocidos para inducir un aumento de viscosidad en lubricantes para turbinas de aviación, no induzca una modificación significativa de la duración de utilización a alta temperatura antes de la gelificación, con respecto a composiciones lubricantes que no comprenden estos oligómeros, y concretamente con respecto a composiciones lubricantes comparativas que comprenden monómeros de aminas aromáticas alquiladas.

Es aún más sorprendente que la utilización de una composición aditiva que comprende oligómeros (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN tal como se definen en la reivindicación 1, no conlleve un aumento de la cantidad de los residuos de descomposición de la composición lubricante en la superficie de las piezas de la cadena de transporte, con respecto a la cantidad de compuestos residuales encontrados tras la utilización de una composición lubricante que no comprende dicho aditivo, y concretamente tras la utilización de una composición lubricante comparativa que comprende monómeros de aminas aromáticas alquiladas.

Así, se ha mostrado según la invención que la adición de una mezcla de oligómeros, producto de la reacción de (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN tal como se definen en la reivindicación 1, a una composición lubricante para cadena de transporte confiere a dicha composición lubricante:

- una estabilidad térmica elevada que se ilustra mediante una pérdida de masa (evaporación) reducida, casi nula, durante una duración de utilización prolongada a alta temperatura, lo que conlleva un mantenimiento de las propiedades lubricantes de la composición de aceite durante un periodo de tiempo prolongado y un nivel óptimo de protección de las diversas piezas de la cadena de transporte, y
- tras un periodo de tiempo prolongado de utilización a alta temperatura, una velocidad elevada de

descomposición, sin formación de depósitos carbonosos sólidos susceptibles de incrustarse entre las piezas de la cadena de transporte y de bloquear su movimiento.

5 Por "alquilo", concretamente para los compuestos de fórmula (I) y (II) definidos anteriormente, se entiende una cadena lineal o ramificada de un radical hidrocarbonado saturado monovalente y que presenta el número de átomos de carbono especificado. En un grupo alquilo ramificado, la cadena hidrocarbonada lineal está sustituida con uno o varios grupos alquilo. Los grupos alquilo engloban concretamente los grupos butilo, pentilo, hexilo y octilo.

10 En determinados modos de realización del agente de estabilización para cadena de transporte a alta temperatura, los grupos R_1 y R_2 del compuesto de difenilamina (DPA) son idénticos.

Los compuestos de difenilamina (DPA) engloban la difenilamina, la dioctilfenilamina, la didecilfenilamina, la didodecilfenilamina o incluso la dihexilfenilamina.

15 En determinados modos de realización del agente aditivo estabilizante para cadena de transporte a alta temperatura, los grupos R_1 y R_2 del compuesto de difenilamina (DPA) consisten cada uno en un grupo octilo y la DPA consiste en la di-octil-difenilamina o DODPA, bien conocida por el experto en la materia.

20 Los compuestos de fenil- α -naftilamina engloban concretamente la fenil- α -naftilamina, la para-terc-octilfenil- α -naftilamina, para-terc-dodecilfenil- α -naftilamina y para-terc-butil- α -naftilamina.

25 En determinados modos de realización del agente estabilizante, el grupo R_3 del compuesto de fenil- α -naftilamina (PAN) consiste en un grupo octilo y la PAN consiste en la octil-fenil- α -naftilamina o N-(para-terc-octilfenil)- α -naftilamina, también denominada OPAN, bien conocida por el experto en la materia.

De manera general, los compuestos de DPA de fórmula (I) y los compuestos de PAN de fórmula (II) son productos que se encuentran habitualmente en el mercado.

30 Preferentemente, se utiliza un compuesto de DPA de fórmula (I) en el que los grupos R_1 y R_2 consisten cada uno en un grupo octilo y la DPA consiste en la di-octil-fenilamina o DODPA, bien conocida por el experto en la materia.

35 Preferentemente, se utiliza un compuesto de PAN de fórmula (II) en el que el grupo R_3 consiste en un grupo octilo y la PAN consiste en la octil-fenil- α -naftilamina o N-(para-terc-octilfenil)- α -naftilamina, también denominada OPAN, bien conocida por el experto en la materia.

En otros modos de realización, es posible utilizar un compuesto de PAN de fórmula (II) en el que R_3 es un átomo de hidrógeno. La PAN corresponde entonces a la fenil- α -naftilamina

40 El procedimiento de obtención de la mezcla de oligómeros constitutiva del aditivo de la invención se detalla más adelante en la presente descripción.

45 En los ejemplos 2, 3 y 4 se describen ilustraciones de aditivos estabilizantes comparativos preparados mediante reacción de un compuesto (DPA) de fórmula (I) y de un compuesto (PAN) de fórmula (II) que no son según la invención.

50 De manera general, para obtener los aditivos estabilizantes que consisten en un producto de reacción de DPA, pueden hacerse reaccionar entre sí hasta tres compuestos de DPA distintos de fórmula (I), y ventajosamente dos compuestos de DPA distintos de fórmula (I). Preferentemente, dichos aditivos estabilizantes son los productos de la reacción entre sí de moléculas de un solo compuesto de DPA de fórmula (I).

55 De manera general, para obtener los aditivos estabilizantes que consisten en un producto de reacción de PAN, pueden hacerse reaccionar entre sí hasta tres compuestos de PAN distintos de fórmula (II), y ventajosamente dos compuestos de PAN distintos de fórmula (II). Preferentemente, dichos aditivos estabilizantes son los productos de la reacción entre sí de moléculas de un solo compuesto de PAN de fórmula (II).

En determinados modos de realización, la mezcla de oligómeros según la invención puede obtenerse mediante reacción de oligomerización de la DODPA con un compuesto de PAN de fórmula (II) seleccionado de entre la OPAN y la fenil- α -naftilamina.

60 De manera general, la composición cualitativa y cuantitativa de un agente de estabilización de la invención puede determinarse fácilmente por el experto en la materia, mediante cualquier técnica conocida. Por ejemplo, el experto en la materia puede utilizar una técnica de cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) o incluso una técnica de cromatografía en fase de vapor. El experto en la materia también puede utilizar la técnica de análisis en cromatografía en fase supercrítica (o SFC para "Supercritical Fluid Chromatography").

65

En determinados modos de realización del agente de estabilización de la invención, dicho agente está sustancialmente exento, o como alternativa totalmente exento, de una cantidad detectable de un peróxido orgánico, incluido un peróxido de alquilo, y específicamente, de peróxido de di-terc-butilo, así como de los productos de su descomposición, como por ejemplo el terc-butanol.

5

En determinados modos de realización del agente antioxidante de la invención, dicho agente puede contener trazas detectables de permanganato de potasio o incluso de sus productos de reducción. El contenido puede medirse mediante espectrometría por ionización de llama (ICP)

10

En determinados modos de realización, el aditivo o agente de estabilización de la invención comprende, además de los oligómeros (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN, una determinada cantidad de monómero de DPA o de PAN. Como se muestra en los ejemplos, la presencia de monómeros de DPA o de PAN en combinación con los oligómeros (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN permite no obstante la obtención de un aditivo que presenta las propiedades de estabilización deseadas para una composición lubricante de alta temperatura para cadena de transporte.

15

Preferentemente, en determinados modos de realización, el aditivo estabilizante comprende menos del 1% en peso de DPA o de PAN, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) definidos anteriormente. En determinados modos de realización, dicho aditivo estabilizante comprende el 0% en peso de DPA o de PAN, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) definidos anteriormente. En estos últimos modos de realización, dicho aditivo no contiene una cantidad de DPA que sea medible con los procedimientos de cromatografía citados anteriormente.

20

En determinados modos de realización, el aditivo o agente de estabilización de la invención comprende, además de los oligómeros (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN, una determinada cantidad de monómero de PAN. Sin querer vincularse a ninguna teoría, el solicitante piensa que la presencia de una cantidad limitada de monómero de PAN, de menos del 6% en peso, en combinación con los oligómeros (i) de DPA, (ii) de PAN o (iii) de DPA y de PAN, no puede alterar las propiedades esenciales de una composición lubricante de alta temperatura para cadena de transporte.

25

30

En determinados modos de realización, el agente de estabilización según la invención comprende menos del 1% en peso de PAN, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) definidos a continuación. En determinados modos de realización, dicho aditivo estabilizante comprende el 0% en peso de PAN, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) definidos a continuación. En estos últimos modos de realización, dicho aditivo no contiene una cantidad de PAN que sea medible con los procedimientos de cromatografía citados anteriormente.

35

En determinados modos de realización, el aditivo comprende por lo menos el 2% en peso de oligómeros en forma de dímeros. En determinados modos de realización, el aditivo comprende como máximo el 30% en peso de oligómeros en forma de dímeros.

40

En determinados modos de realización, el aditivo comprende por lo menos el 30% en peso de oligómeros en forma de trímeros. En determinados modos de realización, el aditivo comprende como máximo el 40% en peso de oligómeros en forma de trímeros.

45

En determinados modos de realización; el aditivo comprende por lo menos el 10% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros. En determinados modos de realización, el aditivo comprende como máximo el 40% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros.

50

En determinados modos de realización, el aditivo comprende por lo menos el 1% en peso de oligómeros en forma de pentámeros. En determinados modos de realización, el aditivo comprende como máximo el 20% en peso de oligómeros en forma de pentámeros.

55

En determinados modos de realización, el aditivo comprende por lo menos por lo menos el 1% en peso de oligómeros en forma de hexámeros. En determinados modos de realización, el aditivo comprende como máximo el 12% en peso de oligómeros en forma de hexámeros.

60

Tal como se reivindica, el aditivo comprende menos del 6% en peso de monómeros de tipo PAN (II) y DPA (I) y comprende un porcentaje acumulado de compuestos de trímero y tetrámero de por lo menos el 45%. Este tipo de realización se ilustra mediante los ejemplos 1 y 5 de la presente solicitud.

A continuación se detallan varios modos de realización ilustrativos de la composición cualitativa y cuantitativa en monómeros y oligómeros de un agente de estabilización para composición lubricante de alta temperatura para cadena de transporte.

65

En determinados modos de realización particulares, el agente aditivo utilizado según la invención comprende una mezcla de oligómeros cuya constitución cualitativa y cuantitativa es la siguiente:

- (a) del 0% al 3% en peso de difenilamina de fórmula (I),
- (b) del 0% al 3% en peso de fenil- α -naftilamina de fórmula (II),
- (c) del 1% al 40% en peso de oligómeros en forma de dímeros,
- (d) del 25% al 45% en peso de oligómeros en forma de trímeros,
- (e) del 20% al 45% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros,
- (f) del 1% al 25% en peso de oligómeros en forma de pentámeros,
- (g) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de hexámeros,
- (h) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de heptámeros o de oligómeros de grado de polimerización superior, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h).

Un agente aditivo de este tipo se ilustra mediante los ejemplos 1 y 5 de la presente solicitud.

En determinados modos de realización particulares, el agente aditivo utilizado según la invención comprende una mezcla de oligómeros cuya constitución cualitativa y cuantitativa es la siguiente:

- (a) del 0% al 1% en peso de difenilamina de fórmula (I),
- (b) del 0% al 1% en peso de fenil- α -naftilamina de fórmula (II),
- (c) del 1% al 5% en peso de oligómeros en forma de dímeros,
- (d) del 30% al 45% en peso de oligómeros en forma de trímeros,
- (e) del 20% al 35% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros,
- (f) del 10% al 30% en peso de oligómeros en forma de pentámeros,
- (g) del 0% al 15% en peso de oligómeros en forma de hexámeros,
- (h) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de heptámeros o de oligómeros de grado de polimerización superior, expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h).

Como se ilustra en los ejemplos, las propiedades ventajosas de un agente estabilizante según la invención se aumentan con los modos de realización de este aditivo en los que la proporción de oligómeros con respecto al/a los monómero(s) es la mayor.

Por otro lado, como se ilustra también en los ejemplos, las propiedades ventajosas de un agente estabilizante según la invención se aumentan con los modos de realización en los que se encuentra la mayor proporción de oligómeros de gran tamaño.

Así, determinados modos de realización preferidos de un aditivo según la invención son aquéllos para los que la razón de porcentaje en peso de oligómero(s)/monómero(s) es de por lo menos 80, lo que engloba los aditivos para los que la razón de porcentaje en peso de oligómero(s)/monómero(s) es de por lo menos 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98 y 99.

Además, determinados modos de realización preferidos de un aditivo según la invención son aquéllos para los que la totalidad de los oligómeros de forma trimérica o de un grado superior de polimerización representa por lo menos el 70% en peso, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) de dicho aditivo. Estos últimos modos de realización preferidos engloban los aditivos para los que la totalidad de los oligómeros de forma trimérica o de un grado superior de polimerización representa por lo menos el 75%, 80%, 85%, 90%, 91%, 92, 93%, 94% o el 95% en peso, con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h) de dicho aditivo.

Una gran proporción de oligómeros de gran tamaño puede ilustrarse con ayuda del grado de polimerización medio del aditivo de estabilización. El grado de polimerización medio corresponde al número medio de unidades de monómero comprendido en los compuestos constitutivos del aditivo. Este grado de polimerización medio se calcula a partir de la suma de los porcentajes molares de los constituyentes del aditivo (es decir de los oligómeros y de los monómeros contenidos en el aditivo), multiplicándose cada porcentaje molar por el número medio de unidades de monómero comprendido en el constituyente considerado. El grado de polimerización se obtiene dividiendo la suma

obtenida entre 100.

Por ejemplo, en el caso de un aditivo constituido por el 10% en moles de monómeros, el 60% en moles de dímeros y el 30% en moles de trímeros (expresándose los porcentajes en número de moles con respecto al número total de moles de los compuestos (incluidos los monómeros en forma libre) constituyentes de la mezcla de oligómeros), el grado de polimerización medio será: $(10 \cdot 1 + 60 \cdot 2 + 30 \cdot 3) / 100$ es decir 2,2.

Cuando el aditivo se obtiene mediante reacción de oligomerización de una o varias DPA y/o de una o varias PAN que presentan masas molares próximas, una estimación del grado medio de polimerización puede obtenerse sustituyendo los porcentajes molares por los porcentajes en peso correspondientes.

Es evidente que cuando el aditivo se obtiene mediante reacción de oligomerización de un único compuesto, el grado de polimerización puede obtenerse de manera equivalente a partir de los porcentajes en moles o de los porcentajes en peso.

Agentes estabilizantes particularmente preferidos según la invención comprenden una mezcla de oligómeros que presentan un grado medio de polimerización por lo menos superior a aproximadamente 2.

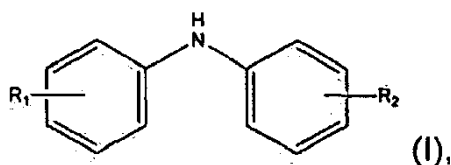
Por lo menos superior a aproximadamente 2 engloba 2, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 6, 7, 8, 9. De manera preferida, el grado de polimerización medio de un agente estabilizante según la invención está comprendido en un intervalo que va de aproximadamente 2 a aproximadamente 6, preferentemente que va de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 5.

Puede subrayarse además que, de manera sorprendente, los aditivos preferidos de la invención, que presentan una fuerte proporción de oligómeros de DPA y de PAN de gran tamaño, inducen una velocidad de descomposición del lubricante al que se añaden similar a la velocidad de descomposición de los aditivos que comprenden una proporción menor de oligómeros de gran tamaño. También puede subrayarse que, de manera sorprendente, los aditivos preferidos de la invención, que presentan una fuerte proporción de oligómeros de DPA y de PAN de gran tamaño, inducen una velocidad de descomposición de los lubricantes a los que se añaden similar a la velocidad de descomposición de lubricantes comparativos que no comprenden estos aditivos, incluidos lubricantes que comprenden exclusivamente monómeros de amina aromática.

De manera general, para preparar un agente de estabilización de una composición lubricante de alta temperatura para cadena de transporte, se utiliza un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

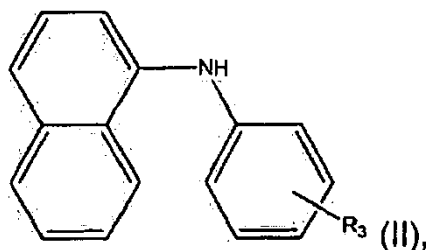
a) hacer reaccionar aminas aromáticas seleccionadas de entre:

(i) uno o varios compuestos de difenilamina (DPA) de la siguiente fórmula (I):



en la que los grupos R_1 y R_2 significan, independientemente entre sí, un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono, con

(ii) uno o varios compuestos de fenil- α -naftilamina (PAN) de la siguiente fórmula (II):



en la que el grupo R_3 significa un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono, ventajosamente de 4 a 12 átomos de carbono, y

(iii) compuestos (DPA) de fórmula (I) anteriormente con compuestos (PAN) de fórmula (II) anteriormente, en

presencia de un catalizador y en un disolvente y a una temperatura que va de 85°C a 150°C;

b) enfriar la mezcla de reacción a una temperatura de como máximo 80°C;

5 c) filtrar la mezcla de reacción enfriada en la etapa b).

Ventajosamente, cuando un aditivo estabilizante de la invención se produce mediante reacción de compuestos de DPA, pueden hacerse reaccionar entre sí hasta tres compuestos de DPA distintos de fórmula (I), y ventajosamente dos compuestos de DPA distintos de fórmula (I). Preferentemente, dichos aditivos estabilizantes son los productos de la reacción entre sí de moléculas de un solo compuesto de DPA de fórmula (I).

Ventajosamente, cuando un aditivo estabilizante de la invención se produce mediante reacción de compuestos de PAN, pueden hacerse reaccionar entre sí hasta tres compuestos de PAN distintos de fórmula (II), y ventajosamente dos compuestos de PAN distintos de fórmula (II). Preferentemente, dichos aditivos estabilizantes son los productos de la reacción entre sí de moléculas de un solo compuesto de PAN de fórmula (II).

Preferentemente, cuando un aditivo estabilizante de la invención se produce mediante reacción entre sí de un compuesto (DPA) de fórmula (I) y de un compuesto (PAN) de fórmula (II), se hacen reaccionar los compuestos (DPA) y (PAN) en una razón molar de compuesto (I)/compuesto (II) que va de 1/2 a 10/1, en presencia de un catalizador y en un disolvente y a una temperatura que va de 85°C a 150°C.

Haciendo variar la razón molar de compuesto (I)/compuesto (ii), se controla concretamente la presencia de monómero de DPA o de PAN en la composición de oligómeros final, como conoce bien el experto en la materia. Se controla la ausencia o la presencia de la cantidad deseada de monómero de DPA o de PAN haciendo variar la duración de la etapa a).

Como catalizador, se utiliza un catalizador de un peróxido de alquilo o bien permanganato de potasio.

Como catalizador de peróxido de alquilo, se utiliza preferentemente un peróxido de terc-butilo o un peróxido de di-terc-butilo.

No obstante, se utiliza preferentemente un catalizador de permanganato de potasio.

A continuación se describen modos de realización preferidos de preparación de los aditivos estabilizantes de la invención con referencia a ejemplos de preparación de un aditivo estabilizante que consiste en un producto de reacción de un compuesto (DPA) de fórmula (I) con un compuesto (PAN) de fórmula (II). A la luz de la descripción de estos modos de realización preferidos, el experto en la materia puede adaptar las condiciones descritas para realizar los otros aditivos estabilizantes de la invención, mediante simples ensayos de rutina, y apoyándose en la descripción de los ejemplos.

Preferentemente, en la etapa a), la mezcla de reacción comprende el compuesto de DPA, el compuesto de PAN y el permanganato de potasio en forma disuelta en un disolvente orgánico adaptado a la temperatura de reacción. Los disolventes utilizables engloban los disolventes de compuestos hidrocarbonados alifáticos, incluidos los alcanos que presentan de 6 a 16 átomos de carbono en una estructura lineal, ramificada o cíclica. Puede utilizarse por ejemplo un disolvente del petróleo del tipo del disolvente Exxsol DSP 100/140 comercializado por la empresa ExxonMobil Chemical.

La razón ponderal [reactivos de PAN + DPA + catalizador]/[disolvente] es ventajosamente de aproximadamente 1.

Preferentemente, por lo menos la etapa a) del procedimiento se realiza en una atmósfera de gas inerte muy empobrecido en oxígeno con el fin de evitar reacciones de oxidación indeseables. De manera clásica, la etapa a) se realiza en un reactor bajo atmósfera de nitrógeno o de argón.

En la etapa a), la temperatura de la reacción es ventajosamente de como máximo 100°C. Además, la temperatura de la reacción es ventajosamente de por lo menos 30°C.

Ventajosamente, la etapa a) es una etapa realizada en condiciones de reflujo.

Ventajosamente, en la etapa a), se añaden en primer lugar los compuestos de fórmula (I) y los compuestos de fórmula (II) en el disolvente, luego, tras un periodo de precalentamiento, se añade el catalizador, por ejemplo el permanganato de potasio, con el fin de iniciar la reacción de condensación propiamente dicha. Dicho periodo de precalentamiento se realiza durante el tiempo necesario para llevar la mezcla de reacción de partida exenta de catalizador hasta la temperatura de reacción deseada. La duración de del periodo de precalentamiento puede ir de 1 minuto a 1 hora, según las condiciones de reacción seleccionadas, en particular concretamente según la instalación y el volumen de mezcla de reacción de partida.

Para la realización de condiciones de reacción óptimas, la etapa a) puede comprender las siguientes subetapas:

a1) proporcionar un reactor que contiene un volumen apropiado del disolvente seleccionado;

5 a2) añadir las cantidades apropiadas de cada uno de los compuestos de DPA de fórmula (I) y PAN de fórmula (II);

10 a3) opcionalmente, poner el reactor bajo atmósfera pobre en oxígeno, por ejemplo mediante inyección de nitrógeno o de argón;

a4) realizar un precalentamiento del medio de reacción obtenido al final de la etapa a2) o de la etapa a3) a una temperatura comprendida entre 55°C y 85°C, preferentemente entre 60°C y 80°C;

15 a5) añadir la cantidad apropiada de catalizador a la mezcla de reacción obtenida al final de la etapa a4);

a6) aumentar la temperatura de la mezcla de reacción hasta obtener la temperatura de reacción seleccionada;

20 a7) mantener el medio de reacción a la temperatura de reacción seleccionada, durante la duración necesaria para la obtención del contenido final deseado en monómero(s) y oligómeros.

El orden de las etapas a3) a a5) anteriores, o como alternativa de las etapas a4) y a5) anteriores, es indiferente, aunque las condiciones de reacción óptimas se obtienen cuando se respeta el orden inicial de a1) a a7).

25 De manera totalmente preferida, el medio de reacción se mantiene en la etapa a), y más particularmente en la etapa a7), a una temperatura comprendida entre 125°C y 150°C.

En la etapa a7) se inicia la reacción de condensación mediante oxidación y es importante regular estrechamente el valor de temperatura del medio de reacción, ya que se trata de una reacción exotérmica.

30 La duración de la etapa a) es ventajosamente de por lo menos 5 horas y es en general de por lo menos 10 horas. La duración de la etapa a) es en general de como máximo 30 horas, y es en general de como máximo 20 horas, según las condiciones de reacción seleccionadas, concretamente las condiciones de temperatura seleccionadas. De manera general, la duración de la etapa a) está condicionada por la duración de la etapa a7), que es la etapa durante la cual se realiza la reacción de condensación propiamente dicha.

35 En la etapa b) del procedimiento, se enfría la mezcla de reacción a una temperatura de como máximo 80°C, por ejemplo mediante la simple detención de los medios de calentamiento.

40 En la etapa c), la mezcla de reacción se filtra para eliminar los eventuales sedimentos que se han generado durante las etapas precedentes. Ventajosamente, se realiza una filtración fina de manera que se reduce la cantidad de sedimentos a un contenido máximo de 1 mg por litro de mezcla de reacción, por ejemplo según la norma FTM-S-791-3010 - Federal Test Method definida por el gobierno estadounidense.

45 En determinados modos de realización de la etapa c), la filtración propiamente dicha puede estar seguida por un lavado del medio de reacción con una disolución acuosa, en general agua desmineralizada, de manera que se eliminan del disolvente las eventuales impurezas residuales. Luego se elimina la disolución acuosa, por ejemplo mediante simple extracción, antes de realizar la etapa d) de desolvatación.

50 En determinados modos de realización, el agente de estabilización según la invención puede presentarse en forma de un polvo.

Para preparar el agente de estabilización de la invención en forma de un polvo, el procedimiento anterior comprende siguiente la etapa adicional:

55 d) eliminar el disolvente residual, con el fin de obtener el agente antioxidante y/o anticorrosión en forma de un polvo.

60 En la etapa d), el disolvente residual puede eliminarse según cualquier técnica conocida de desolvatación, incluido mediante desolvatación mediante calentamiento a vacío, adaptándose las condiciones operativas según el tipo de disolvente utilizado. Por ejemplo, la desolvatación a vacío puede realizarse a una temperatura que va de 140°C a 300°C, ventajosamente de 150°C a 270°C. Dado el caso, la eliminación del disolvente puede completarse mediante barrido del producto de reacción con un gas neutro, por ejemplo nitrógeno o argón.

65 Preferentemente, el contenido en disolvente del producto de reacción obtenido al final de la etapa d) se ajusta a un valor inferior a 50 mg de disolvente por kg de producto de reacción final.

En el procedimiento de la invención, la utilización de una razón molar de compuesto (I)/compuesto (II) que va de 1/2 a 10/1 permite concretamente ajustar la cantidad de monómero de DPA que no ha reaccionado que se encuentra en el producto final del procedimiento, es decir el agente de estabilización de la invención.

5 Según una característica ventajosa, cuando el catalizador es el permanganato de potasio, se utiliza en la etapa a) una razón molar de permanganato de potasio/[compuesto (I) + compuesto (II)] de por lo menos 0,25/1 y de como máximo 0,75/1. La razón molar de permanganato de potasio/[compuesto (I) + compuesto (II)] es preferentemente de por lo menos 0,30/1. La razón molar de permanganato de potasio/[compuesto (I) + compuesto (II)] es preferentemente de como máximo 0,70/1.

10 La elección de una razón molar óptima entre el permanganato y los productos DPA y PAN de partida es importante para la obtención de un producto final que presente la composición cualitativa y cuantitativa deseada en monómero(s) y oligómeros.

15 Al final de la etapa d) del procedimiento, se obtiene un agente de estabilización según la invención, que se presenta en forma de polvo.

20 El agente de estabilización de la invención puede utilizarse para la preparación de una composición de aditivo en forma líquida destinada a añadirse a una composición lubricante, con el fin de obtener una composición lubricante para cadena de transporte resistente a alta temperatura.

25 Según un primer modo de realización de la preparación de una composición de estabilización líquida a partir de un agente de estabilización según la invención, se añade una cantidad apropiada del agente de estabilización en forma de polvo, obtenido al final de la etapa d) del procedimiento anterior, a un volumen apropiado de un aceite adaptado, por ejemplo un aceite a base de ésteres sintéticos.

30 Según un segundo modo de realización de la preparación de una composición de estabilización líquida a partir de un agente de estabilización según la invención, dicha composición de estabilización se prepara según un procedimiento que comprende las etapas a) a c) del procedimiento descrito anteriormente, comprendiendo dicho procedimiento también las siguientes etapas adicionales:

d) realizar una mezcla entre (i) el medio de reacción filtrado obtenido al final de la etapa c) y (ii) una cantidad apropiada de un aceite adaptado, preferentemente un aceite a base de ésteres sintéticos;

35 e) eliminar el disolvente, con el fin de obtener una composición de estabilización en forma líquida.

40 En una composición de estabilización en forma líquida de la invención, cualquiera que sea su modo de preparación, el agente de estabilización está presente en el líquido aceitoso a un contenido que va del 10% al 60% en peso del agente de estabilización en polvo, y preferentemente a un contenido que va del 20% al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición de estabilización líquida. De manera totalmente preferida, el contenido del agente de estabilización está comprendido entre el 25% y el 35% en peso, con respecto al peso total de la composición de estabilización líquida.

45 Como ya se precisó de manera general, el agente de estabilización según la invención, o como alternativa una composición de estabilización tal como se definió anteriormente, está destinado a utilizarse como aditivo para la fabricación de composiciones lubricantes para cadenas de transporte, resistentes a alta temperatura.

50 Como se ilustra en los ejemplos, el agente de estabilización según la invención confiere propiedades de estabilidad aumentada a la exposición a una alta temperatura a una gran variedad de composiciones lubricantes de base para cadenas de transporte. Así, el agente de estabilización según la invención está adaptado para la estabilización de composiciones lubricantes de partida tan diversas como aceites a base de ésteres de poliol, aceites a base de trimelitato de alcohol, aceites a base de poliésteres y aceites minerales. En determinados modos de realización, la composición lubricante se elige de un aceite mineral y un aceite a base de ésteres sintéticos.

55 En efecto, los resultados a modo de ejemplo también muestran que el agente de estabilización según la invención está adaptado para la estabilización de una variedad de aceites a base de ésteres de polioles, en particular de aceites que comprenden ésteres que presentan una longitud de cadena muy variada y que presentan en consecuencia distintas características de viscosidad de partida.

60 Mediante la adición del aditivo de estabilización, descrito en detalle anteriormente, a una composición lubricante de partida, se obtiene una composición lubricante estabilizada y térmicamente resistente, para la lubricación de una cadena de transporte sometida a una temperatura de por lo menos 120°C.

65 Como se ilustra en los ejemplos, una composición lubricante que comprende una cantidad apropiada de un aditivo de estabilización según la invención puede conservar su capacidad de lubricación hasta después de más de mil horas de exposición continua a una temperatura de 200°C.

Para comparación, una composición lubricante similar que no contiene el aditivo de estabilización de la invención, por ejemplo una composición lubricante similar que comprende monómeros de aminas aromáticas, se descompone y pierde sus propiedades lubricantes tras menos de 600 horas de exposición continua a una temperatura de 200°C.

En una composición lubricante térmicamente estabilizada para cadena de transportador según la invención, el contenido en agente de estabilización se expresa siempre como el contenido final en el agente de estabilización *per se*, y no como el contenido en una composición de estabilización que comprende a su vez dicho agente de estabilización. A modo de ejemplo, una composición lubricante térmicamente estabilizada para cadena de transportador que comprende el 2,5% en peso de agente de estabilización puede obtenerse (i) añadiendo directamente la cantidad apropiada de agente de estabilización a la composición lubricante (por ejemplo, 2,5 g de agente de estabilización añadidos a 97,5 g de composición lubricante), o bien (ii) añadiendo la cantidad apropiada de composición de estabilización que comprende dicho agente de estabilización en la composición lubricante (por ejemplo, 25 g de una composición de estabilización al 10% en peso de agente de estabilización añadidos a 75 g de composición lubricante).

Como se ilustra en los ejemplos, una composición lubricante para cadena de transporte que comprende un aditivo de estabilización tal como se define en la presente descripción, o susceptible de obtenerse según el procedimiento descrito anteriormente, presenta una estabilidad térmica netamente aumentada, con respecto a la misma composición lubricante exenta de dicho aditivo o bien con respecto a la misma composición lubricante exenta de dicho aditivo y que comprende una mezcla de monómeros de aminas aromáticas.

Además, una composición lubricante para cadena de transporte y térmicamente estabilizada mediante adición de un aditivo según la invención se descompone rápidamente generando sólo una pequeña cantidad de compuestos residuales, en general una cantidad de compuestos residuales inferior al 50% en peso, con respecto al peso total de la composición lubricante estabilizada de partida. La cantidad de compuestos residuales es generalmente inferior al 30% en peso con respecto al peso total de la composición lubricante estabilizada de partida, cuando el aditivo estabilizante de la invención se utiliza para preparar una composición lubricante de base apropiada, y particularmente para preparar una composición lubricante con un aceite a base de ésteres de polioles.

Ventajosamente, una composición lubricante térmicamente estabilizada para cadena de transporte según la invención comprende una cantidad de agente estabilizante tal como se definió anteriormente que va del 0,1% al 10% en peso del agente estabilizante en forma de polvo, con respecto al peso total de dicha composición lubricante. En los modos de realización en los que el agente estabilizante que se añade a la composición lubricante se presenta en forma de un líquido tal como se describió anteriormente, el contenido en agente estabilizante de la composición lubricante se calcula basándose en la cantidad de polvo inicial de dicho agente estabilizante.

Preferentemente, una composición lubricante térmicamente estabilizada para cadena de transporte según la invención comprende una cantidad de agente estabilizante que va del 0,5% al 5% en peso, y está comprendida de manera totalmente preferida entre el 1% y el 4% en peso, con respecto al peso total de dicha composición lubricante.

De manera general, el agente estabilizante puede añadirse en tipos variados de aceites industriales, preferentemente aceites adaptados para las cadenas de sistemas transportadores.

En determinados modos de realización de composiciones lubricantes según la invención, el agente estabilizante se añade a aceites lubricantes a base de ésteres sintéticos bien conocidos por el experto en la materia.

Pueden utilizarse por ejemplo aceites lubricantes a base de ésteres producidos a partir de alcoholes monohidroxilados y de ácidos monocarboxílicos, o a partir de alcoholes monohidroxilados y de ácidos dicarboxílicos. Tales ésteres los conoce bien el experto en la materia. Se describen por ejemplo en la patente US nº 3.432.433. Los alcoholes y los ácidos utilizados para preparar los ésteres pueden contener de uno a seis grupos funcionales, lo que permite la producción de mono-, di-, tri- y tetra-, penta- y hexa-ésteres. Están englobados los ésteres de alcoholes, dioles, trioles y pentaeritroles, presentando dichos alcoholes o polioles de 2 a 20 átomos de carbono, y presentando los ácidos mono- y di-carboxílicos de 2 a 20 átomos de carbono, preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono. Los polioles engloban el trimetilolpropano, el pentaeritrol, el dipentaeritrol, el neopentilglicol, el tripentaeritrol, el di-TMP y sus mezclas.

Los ésteres susceptibles de estar contenidos en una composición lubricante según la invención engloban los monoésteres procedentes de la reacción de monoácidos carboxílicos con una longitud de cadena de 2 a 24 carbonos, lineales o ramificados, como por ejemplo los monoésteres de acetato de octilo, de acetato de decilo, de acetato de octadecilo, de caprilato/caproato de etil-2-hexilo, de miristato de metilo, de estearato de butilo, de oleato de metilo, así como los poliésteres de ftalato de dibutilo, de adipato de di-octilo, de azelato de di-2-etilhexilo y de sebacato de etilhexilo, poliésteres, reacción de polioles con monoácidos carboxílicos lineales y/o ramificados de 2 a 24 carbonos y de poliácidos carboxílicos de 2 a 40 carbonos o de poliésteres, reacción de poliácidos carboxílicos de 2 a 40 carbonos con monoalcoholes de 1 a 24 carbonos y polioles. El aceite de base del tipo éster de poliol puede

ser un aceite preparado a partir de dipentaeritritol o de pentaeritritol técnico o de trimetilolpropano y de una mezcla de ácidos carboxílicos lineales y/o ramificados que presentan de 4 a 24 átomos de carbono. El pentaeritritol técnico es una mezcla que comprende aproximadamente del 85% al 92% en peso de monopentaeritritol y del 8% al 15% en peso de dipentaeritritol.

5

Un pentaeritritol técnico clásico del mercado contiene aproximadamente el 88% en peso de monopentaeritritol y aproximadamente el 12% en peso de dipentaeritritol, con respecto al peso total de dicho aceite de base del tipo éster. El pentaeritritol técnico también puede contener una determinada cantidad de tri- y tetra-pentaeritritol que se forman habitualmente como subproductos durante la producción del pentaeritritol técnico.

10

Como se ilustra en los ejemplos, el agente estabilizante de la invención puede añadirse además para estabilizar térmicamente aceites a base de trimelitato de alcohol.

15

En una composición lubricante según la invención, el agente estabilizante puede utilizarse en combinación con otros aditivos, tales como agentes detergentes, agentes antiespumantes, agentes anticorrosión, agentes antiherrumbre, agentes antidesgaste, aditivos adaptados a las presiones extremas, agentes de estabilización contra la hidrólisis, agentes de carga o incluso agentes modificadores de la viscosidad, conociéndose bien tales aditivos por el experto en la materia y estando disponibles habitualmente en el mercado.

20

La invención se refiere además a un procedimiento para lubricar una cadena de transporte que comprende una etapa de aplicación sobre una cadena de transporte de una composición lubricante de alta temperatura tal como se definió anteriormente.

25

La presente invención se ilustra además mediante los ejemplos a continuación.

Ejemplos

30

A continuación, OPAN designa la N-(para-terc-octilfenil)- α -naftilamina, DODPA designa la di-octil-fenilamina y PAN designa la fenil- α -naftilamina.

Ejemplo 1: Preparación de una composición lubricante estabilizada según la invención para cadena de transporte

35

A. Protocolo de preparación de un agente estabilizante térmico para cadena de transporte

En un matraz esférico de Pyrex, dotado de una varilla de agitación de acero inoxidable, de una funda para termómetro, de un burbujeador de nitrógeno, de un sistema Dean Stark y de un refrigerante, cargar:

40

- 50 g de OPAN,
- 50 g de DODPA,
- 116 g de disolvente (EXXSOL D 30).

45

- 1) La reacción se desarrolla bajo atmósfera inerte (nitrógeno).
- 2) Calentar y agitar (debe controlarse el aumento de temperatura).
- 3) A una temperatura de aproximadamente 60°C, añadir 29,3 g de KMnO_4 de una vez.
- 4) Aumentar gradualmente la temperatura entre 100°C y 200°C.
- 5) Mantener estas condiciones, hasta la desaparición del monómero.
- 6) Al final de la reacción, hacer pasar la mezcla de reacción sobre un filtro de pliegues y a continuación sobre una membrana filtrante de 1,2 μm , hasta obtener un contenido en sedimentos inferior a 2 mg/l. Entonces el contenido en K y Mn es nulo.
- 7) Se elimina el disolvente a vacío y en caliente: según la forma seleccionada al final, sólida o líquida (en dilución) y el material utilizado, la temperatura final de desolvatación puede variar (ejemplo: en dilución 250°C al final a de 267 a 400 Pa (de 2 a 3 mmHg)).
- 8) Medir el contenido residual en disolvente, debe ser nulo.

50

55

60

B. Análisis de la constitución cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

65

B.1.) Se realizó un análisis mediante la técnica de cromatografía supercrítica, según el siguiente protocolo:

- preparación de una disolución patrón al 20% en DODPA:
 - se prepara el 80% de copolímero sin el monómero de DODPA y el 20% de DODPA que se diluye 100 veces en heptano y se inyectan 5 µl en SFC.
- preparación de una disolución de la mezcla de reacción que va a valorarse:
 - se toma una muestra del medio de reacción durante la oxidación a ~50% en EXXSOL D 30 que se diluye 50 veces en acetato de etilo y se inyectan 5 µl en SFC.
- valoración de la DODPA libre en ultravioleta a 268 nm:
 - se comparan las superficies de los picos de DODPA en los dos casos:
 - % de DODPA: superficie del pico de DODPA que va a valorarse * 20/superficie del pico de DODPA del patrón.

B.2) En la tabla 1 a continuación se presentan los resultados del análisis mediante cromatografía.

Tabla 1: Composición cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

Tipo de constituyente	% en peso*
Monómero de DODPA	< 1,0
Monómero de OPAN	< 1,0
Dímeros	2,2
Trímeros	36,6
Tetrámeros	26,5
Pentámeros	19,3
Hexámeros	10,0
Heptámeros y superiores	3,4
Grado medio de polimerización (**): 4,02	
(*) Porcentaje en peso con respecto al peso total del agente antioxidante.	
(**) El grado de polimerización medio se calcula en los ejemplos como que es la suma de los porcentajes en peso de cada compuesto multiplicado por el número de monómeros de cada compuesto, dividiéndose la suma entre 100. Este cálculo se basa en la aproximación según la cual la masa molar de DODPA es muy próximo al de OPAN. A modo ilustrativo, una mezcla que comprende el 40% de dímeros y el 60% de trímeros presenta un grado medio de polimerización igual a: $(40 \cdot 2 + 60 \cdot 3) / 100 = 2,6$	

C. Preparación de una composición lubricante para cadena de transporte que comprende el aditivo estabilizante

- 1) En un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de éster y de aditivos necesarios, entre ellos el que es el objeto de la invención.

COMPOSICIÓN	(% en masa)
Éster	~ 95
OAA 1	~ 3
Otros aditivos	~ 2

- 2) Calentar con agitación, hasta una temperatura de 110°C y la completa disolución de los aditivos.
- 3) Filtrar.

Ejemplo 2: Preparación de una composición lubricante estabilizada comparativa para cadena de transporte

A. Preparación de un agente estabilizante

A.1) En un matraz esférico de Pyrex, dotado de una varilla de agitación de acero inoxidable, de una funda para termómetro, de un burbujeador de nitrógeno, de un sistema Dean Stark y de un refrigerante, cargar:

- 100 g de DODPA,
- 116 g de disolvente (EXXSOL DSP 100/140).

A.2) La reacción se desarrolla bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

A.3) Calentar y agitar (debe controlarse el aumento de temperatura).

A.4) A una temperatura de aproximadamente 70°C, añadir 14,6 g de KMnO₄ de una vez.

A.5) Aumentar gradualmente la temperatura entre 100 y 200°C.

A.6) Mantener estas condiciones, hasta obtener un contenido residual en monómero inferior al 5%.

A.7) Al final de la reacción, hacer pasar la mezcla de reacción sobre un filtro de pliegues y a continuación sobre una membrana filtrante de 1,2 µm, hasta obtener un contenido en sedimentos inferior a 2 mg/l. Entonces el contenido en K y Mn es nulo.

A.8) Se elimina el disolvente a vacío y en caliente: según la forma seleccionada al final, sólida o líquida (en dilución) y el material utilizado, la temperatura final de desolvatación puede variar (ejemplo: en dilución 150-160°C al final a de 267 a 400 Pa (de 2 a 3 mmHg)).

A.9) Medir el contenido residual en disolvente, debe ser nulo.

B. Análisis de la constitución cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

B.1.) Se realizó un análisis mediante la técnica de cromatografía supercrítica, según el siguiente protocolo:

- preparación de una disolución patrón al 20% en DODPA:
 - se prepara el 80% de copolímero sin el monómero de DODPA y el 20% de DODPA que se diluye 100 veces en heptano y se inyectan 5 µl en SFC.
- preparación de una disolución de la mezcla de reacción que va a valorarse:
 - se toma una muestra del medio de reacción durante la oxidación a ~ 50% en EXXSOL DSP 100/140 que se diluye 50 veces en acetato de etilo y se inyectan 5 µl en SFC.
- valoración de la DODPA libre en ultravioleta a 268 nm:
 - se comparan las superficies de los picos de DODPA en los dos casos:
 - % de DODPA: superficie del pico de DODPA que va a valorarse * 20/superficie del pico de DODPA del patrón.

Se presentan los resultados en el cromatograma.

B.2) En la tabla 2 a continuación se presentan los resultados del análisis mediante cromatografía.

Tabla 2: Composición cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

Tipo de constituyente	% en peso*
Monómero de DODPA	3,0
Dímeros	90,7
Trímeros	4,3
Tetrámeros	<1
Pentámeros	<1
Grado de polimerización medio (**): 2,06	
(*) Porcentaje en peso con respecto al peso total del agente estabilizante.	
(**) Véase el ejemplo 1	

C. Preparación de una composición lubricante para cadena de transporte que comprende el aditivo estabilizante

1) En un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de éster y de aditivos necesarios, entre ellos el que es el objeto de la invención.

COMPOSICIÓN	(% en masa)
Éster	~ 95
Aditivo de la invención	~ 3
Otros aditivos	~ 2

2) Calentar con agitación, hasta una temperatura de 110°C y la completa disolución de los aditivos.

3) Filtrar.

Ejemplo. 3: Preparación de una composición lubricante estabilizada comparativa para cadena de transporte

A. Preparación de un agente estabilizante

A.1) En un matraz esférico de Pyrex, dotado de una varilla de agitación de acero inoxidable, de una funda para termómetro, de un burbujeador de nitrógeno, de un sistema Dean Stark y de un refrigerante, cargar:

- 20 g de OPAN,
- 80 g de DODPA,
- 117 g de disolvente (EXXSOL DSP 100/140).

A.2) La reacción se desarrolla bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

A.3) Calentar y agitar (debe controlarse el aumento de temperatura).

A.4) A una temperatura de aproximadamente 70°C, añadir 14,6 g de KMnO₄ de una vez.

A.5) Aumentar gradualmente la temperatura entre 100 y 200°C.

A.6) Mantener estas condiciones, hasta obtener un contenido en DODPA residual de aproximadamente el 20%.

A.7) Al final de la reacción, hacer pasar la mezcla de reacción sobre un filtro de pliegues y a continuación sobre una membrana filtrante de 1,2 µm, hasta obtener un contenido en sedimentos inferior a 2 mg/l. Entonces el contenido en K y Mn es nulo.

A.8) Se elimina el disolvente a vacío y en caliente: según la forma seleccionada al final, sólida o líquida (en dilución) y el material utilizado, la temperatura final de desolvatación puede variar (ejemplo: en dilución 150-160°C al final a de 267 a 400 Pa (de 2 a 3 mmHg)).

A.9) Medir el contenido residual en disolvente, debe ser nulo.

B. Análisis de la constitución cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

B.1) Se realizó un análisis mediante la técnica de cromatografía supercrítica, según el siguiente protocolo:

- preparación de una disolución patrón al 20% en DODPA:
 - se prepara el 80% de copolímero sin el monómero de DODPA y el 20% de DODPA que se diluye 100 veces en heptano y se inyectan 5 µl en SFC.
- preparación de una disolución de la mezcla de reacción que va a valorarse:
 - se toma una muestra del medio de reacción durante la oxidación al 50% en DSP 100/140 que se diluye 50 veces en acetato de etilo y se inyectan 5 µl en SFC.
- valoración de la DODPA libre en ultravioleta a 268 nm:
 - se comparan las superficies de los picos de DODPA en los dos casos:
 - % de DODPA: superficie del pico de DODPA que va a valorarse * 20/superficie del pico de DODPA del patrón.

Se presentan los resultados en el cromatograma.

B.2) En la tabla 3 a continuación se presentan los resultados del análisis mediante cromatografía.

Tabla 3: Composición cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

Tipo de constituyente	% en peso*
Monómero de DODPA	23,1
Monómero de OPAN	N.D. (**)

Tipo de constituyente	% en peso*
Dímeros	30,6
Trímeros	29,2
Tetrámeros	12,4
Pentámeros	4,7
Grado de polimerización medio: 2,45 (***)	
(*) <i>Porcentaje en peso con respecto al peso total del agente estabilizante.</i>	
(**) <i>No detectable.</i>	
(***) <i>Véase el ejemplo 1</i>	

C. Preparación de una composición lubricante para cadena de transporte que comprende el aditivo estabilizante

- 5 1) En un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de éster y de aditivos necesarios, entre ellos el que es el objeto de la invención.

COMPOSICIÓN	(% en masa)
Éster:	94,61
Aditivo de la invención:	2,50
Otros aditivos:	2,89

- 2) Calentar con agitación, hasta una temperatura de 110°C y la completa disolución de los aditivos.

- 10 3) Filtrar.

Ejemplo 4: Preparación de una composición lubricante estabilizada comparativa para cadena de transporte

A. Preparación de un agente estabilizante

- 15 A.1) En un matraz esférico de Pyrex, dotado de una varilla de agitación de acero inoxidable, de una funda para termómetro, de un burbujeador de nitrógeno, de un sistema Dean Stark y de un refrigerante, cargar:

- 20 • 100 g de OPAN,
• 116 g de disolvente (EXXSOL DSP 100/140).

A.2) La reacción se desarrolla bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

25 A.3) Calentar y agitar (debe controlarse el aumento de temperatura).

A.4) A una temperatura de aproximadamente 70°C, añadir 14,6 g de KMnO_4 de una vez.

A.5) Aumentar gradualmente la temperatura entre 100 y 200°C.

30 A.6) Mantener estas condiciones, hasta obtener un contenido residual en monómero de aproximadamente el 20%.

35 A.7) Al final de la reacción, hacer pasar la mezcla de reacción sobre un filtro de pliegues y a continuación sobre una membrana filtrante de 1,2 μm , hasta obtener un contenido en sedimentos inferior a 2 mg/l. Entonces el contenido en K y Mn es nulo.

40 A.8) Se elimina el disolvente a vacío y en caliente: según la forma seleccionada al final, sólida o líquida (en dilución) y el material utilizado, la temperatura final de desolvatación puede variar (ejemplo: en dilución 150-160°C al final a de 267 a 400 Pa (de 2 a 3 mmHg)).

A.9) Medir el contenido residual en disolvente, debe ser nulo.

B. Análisis de la constitución cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

45 B.1.) Se realizó un análisis mediante la técnica de cromatografía supercrítica, sin patrón interno. La composición del aditivo se deduce mediante el área de los picos del cromatograma obtenido.

B.2) En la tabla 4 a continuación se presentan los resultados del análisis mediante cromatografía.

Tabla 4: Composición cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

Tipo de constituyente	% en peso*
Monómero de OPAN	17
Dímeros	24,7
Trímeros	24,4
Tetrámeros	17,2
Pentámeros	11,7
Hexámeros	5,0
Grado de polimerización medio (**) 2,97	
(*) Porcentaje en peso con respecto al peso total del agente estabilizante.	
(**) Véase el ejemplo 1	

C. Preparación de una composición lubricante para cadena de transporte que comprende el aditivo estabilizante

5

C.1) En un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de éster y de aditivos necesarios, entre ellos el que es el objeto de la invención.

COMPOSICIÓN	(% en masa)
Éster	~ 95
Aditivo de la invención	~ 3
Otros aditivos	~ 2

10

C.2) Calentar con agitación, hasta una temperatura de 110°C y la completa disolución de los aditivos.

C.3) Filtrar.

15

Ejemplo 5: Preparación de una composición lubricante estabilizada según la invención para cadena de transporte

A. Preparación de un agente estabilizante

20

A.1) En un matraz esférico de Pyrex, dotado de una varilla de agitación de acero inoxidable, de una funda para termómetro, de un burbujeador de nitrógeno, de un sistema Dean Stark y de un refrigerante, cargar:

25

- 100 g de DODPA
- 6 g de PAN
- 116 g de disolvente (EXXSOL D30).

A.2) La reacción se desarrolla bajo atmósfera inerte (nitrógeno).

A.3) Calentar y agitar (debe controlarse el aumento de temperatura).

30

A.4) A una temperatura de aproximadamente 70°C, añadir 27,1 g de KMnO_4 de una vez.

A.5) Aumentar gradualmente la temperatura entre 100 y 200°C.

35

A.6) Mantener estas condiciones, hasta obtener la desaparición del monómero (<2%).

A.7) Al final de la reacción, hacer pasar la mezcla de reacción sobre un filtro de pliegues y a continuación sobre una membrana filtrante de 1,2 μm , hasta obtener un contenido en sedimentos inferior a 2 mg/l. Entonces el contenido en K y Mn es nulo.

40

A.8) Se elimina el disolvente a vacío y en caliente: según la forma seleccionada al final, sólida o líquida (en dilución) y el material utilizado, la temperatura final de desolvatación puede variar (ejemplo: en dilución 250°C al final a de 267 a 400 Pa (de 2 a 3 mmHg)).

45

A.9) Medir el contenido residual en disolvente, debe ser nulo.

B. Análisis de la constitución cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

50

B.1.) Se realizó un análisis mediante la técnica de cromatografía supercrítica, según el siguiente protocolo:

- preparación de una disolución patrón al 20% en DODPA:

- se prepara el 80% de copolímero sin el monómero de DODPA y el 20% de DODPA que se diluye 100 veces en heptano y se inyectan 5 µl en SFC.
- preparación de una disolución de la mezcla de reacción que va a valorarse:
 - se toma una muestra del medio de reacción durante la oxidación a ~ 50% en EXXSOL DSP 100/140 que se diluye 50 veces en acetato de etilo y se inyectan 5 µl en SFC.
- valoración de la DODPA libre en ultravioleta a 268 nm:
 - se comparan las superficies de los picos de DODPA en los dos casos:
 - % de DODPA: superficie del pico de DODPA que va a valorarse * 20/superficie del pico de DODPA del patrón.

Se presentan los resultados en el cromatograma.

B.2) En la tabla 5 a continuación se presentan los resultados del análisis mediante cromatografía.

Tabla 5: Composición cualitativa y cuantitativa del agente estabilizante

Tipo de constituyente	% en peso*
Monómero de DODPA	<1
Monómero de PAN	N.D.
Dímeros	28,2
Trímeros	33,0
Tetrámeros	35,9
Pentámeros	1,9
Grado de polimerización medio (**): 3,1	
(*) Porcentaje en peso con respecto al peso total del agente estabilizante.	
(**) Véase el ejemplo 1 – Debe observarse que la proporción inicial de PAN es muy baja con respecto a la proporción inicial de DODPA	

C. Preparación de una composición lubricante para cadena de transporte que comprende el aditivo estabilizante

C.1) En un vaso de precipitados, se pesa la cantidad de éster y de aditivos necesarios, entre ellos el que es el objeto de la invención.

COMPOSICIÓN	(% en masa)
Éster	~ 95
Aditivo de la invención	~ 3
Otros aditivos	~ 2

C.2) Calentar con agitación, hasta una temperatura de 110°C y la completa disolución de los aditivos.

C.3) Filtrar.

Ejemplo 6: Ensayos comparativos de estabilización térmica de un primer aceite a base de ésteres de poliol

A. Protocolos de preparación

a) Formulación 1: 179-50-F6 según la invención

Éster de neopoliol 3 con una viscosidad a 40°C = 370 mm²/s, con el 3% en masa de oligómero de la síntesis 1 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

b) Formulación 2: 170-46-F1 comparativa

Éster de neopoliol 3 con una viscosidad a 40°C = 370 mm²/s, con el 3% de oligómero de la síntesis 3 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

c) Formulación 3 comparativa:

Éster de neopoliol 3 con una viscosidad a 40°C = 370 mm²/s, con el 3% de oligómero de la síntesis 2 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

d) Formulación 4: 179-50-F3 según la invención

Éster de neopoliol 3 con una viscosidad a 40°C = 370 mm²/s, con el 3% de oligómero de la síntesis 5 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

e) Formulación 5 comparativa: 170-46-F2

Éster de neopoliol 3 con una viscosidad a 40°C = 370 mm²/s, con el 3% de una mezcla de amina aromática alquilada de referencia, el 1,5% de p,p'-dioctil-difenil-amina (Irganox LO1 de Ciba Geigy) + el 1,5% de octil-fenil-alfa-naftilamina (Irganox LO6 de Ciba Geigy) y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

f) Ensayo de copela e interpretación de los resultados

El ensayo utilizado con el fin de estudiar los rendimientos de las formulaciones preparadas es el ensayo denominado "de copela". Este ensayo se utiliza muy ampliamente para comparar y predecir en el laboratorio el rendimiento de composiciones lubricantes para cadenas de transporte.

En este ensayo, se coloca una cantidad dada de aceite en una copela de aluminio, de modo que se forma una capa delgada de algunos milímetros. Se coloca la copela en un horno regulado a una temperatura constante dada, habitualmente seleccionada entre 200 y 250°C. En el contexto de los presentes ejemplos, se realizan los ensayos a la temperatura de 200°C para una cantidad de formulación lubricante de 10 g +/- 0,1 g

A intervalos de tiempo regulares, se pesa la copela para determinar la pérdida de masa resultante de la degradación del lubricante. También se observa el aspecto del fluido, es decir, la viscosidad.

Un criterio particularmente importante es el tiempo necesario para obtener un gel (ausencia de flujo) en la copela.

Para cada ensayo realizado, se notifica el porcentaje de masa residual en función del tiempo. El porcentaje de masa residual ilustra el grado de evaporación de la composición lubricante sometida a prueba a lo largo del tiempo.

La curva obtenida puede presentar, para determinadas formulaciones lubricantes (tales como las del presente ejemplo), el perfil según

- una fase 1 durante la cual el porcentaje de masa residual es próximo al 100% o disminuye lentamente: por tanto se observa una meseta
- una fase 2 durante la cual el porcentaje residual desciende más rápidamente
- una fase 3 que corresponde a una meseta final.

La fase 2 corresponde generalmente al fenómeno de gelificación.

Entre las formulaciones lubricantes que presentan un perfil de este tipo, las formulaciones lubricantes más adaptadas a las cadenas de transporte son aquellas que presentan generalmente una capacidad de resistencia térmica elevada. Una capacidad de resistencia térmica elevada se correlaciona generalmente con una fase 1 de larga duración.

También es ventajoso que, cuando tiene lugar el fenómeno de degradación o de gelificación, este fenómeno sea lo más rápido posible. Una característica de este tipo se ilustra mediante una fase 2 muy breve.

Cuando hay degradación o gelificación de la formulación lubricante, también es deseable que el porcentaje final de masa residual sea bajo lo que, desde un punto de vista práctico, permitirá disminuir la frecuencia de limpieza de las cadenas de transporte.

B. Resultados de los ensayos

Los resultados de los ensayos se ilustran en la figura 1.

B. 1. Vida útil

Los resultados de la figura 1 muestran que todas las formulaciones de composiciones lubricantes que comprenden un aditivo estabilizante a base de oligómeros de DPA y de PAN según la invención (formulaciones n.ºs 1 y 4) presentan una capacidad de resistencia a la temperatura significativamente mejorada, con respecto a las formulaciones 5, 2 y 3 comparativas que no comprenden este aditivo.

Se constata que la formulación comparativa n.º 2, que presenta la mejora más baja presenta una capacidad de mantenimiento de las propiedades de resistencia a la temperatura en el tiempo de aproximadamente un 20% superior a la formulación comparativa que no comprende el aditivo a base de oligómeros de DPA y de PAN (72 horas frente a 600 horas para la formulación n.º 5 comparativa).

5

También se constata que las formulaciones n.ºs 1 y 4 según la invención presentan una capacidad de mantenimiento de las propiedades de resistencia a la temperatura durante un periodo de tiempo tres veces superior al de la formulación comparativa n.º 5 (1850 horas frente a 600 para la formulación n.º 5 comparativa).

10

Se precisa que la formulación n.º 5 comparativa comprende el 3% en peso de una mezcla de aminas aromáticas alquiladas, más precisamente una mezcla de monómeros de OPAN y de DODPA.

B.2. Descomposición

15

Los resultados de la figura 1 muestran que la totalidad de las formulaciones de la invención (formulaciones n.ºs 1 y 4) presentan una capacidad para degradarse rápidamente.

20

Además, se constata que la velocidad de degradación de las formulaciones de la invención (formulaciones n.ºs 1 y 4) es similar o incluso idéntica a la velocidad de degradación de las formulaciones n.ºs 5, 2 y 3 comparativas.

Además, la descomposición de las formulaciones de la invención (formulaciones n.ºs 1 y 4) conlleva la formación de una cantidad baja de residuos.

Ejemplo 7: Ensayos comparativos de estabilización térmica de un segundo aceite a base de ésteres de polioli

25

A. Protocolos de preparación

a) Formulación 6: 175-41-F6 según la invención

30

Éster de neopoliol 2 con una viscosidad a 40°C = 250 mm²/s, con el 3% en masa de oligómero de la síntesis 1 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 2 y el 0,05% de un aditivo anticorrosión 1.

b) Formulación 7: 170-46-F6 comparativa

35

Éster de neopoliol 2 con una viscosidad a 40°C = 250 mm²/s, con el 3% de oligómero de la síntesis 3 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

c) Formulación 8:170-46-F7 comparativa

40

Éster de neopoliol 2 con una viscosidad a 40°C = 250 mm²/s, con el 3% de una mezcla de amina aromática alquilada de referencia, el 1,5% de p,p'-dioctil-difenil-amina (Irganox LO1 de Ciba Geigy) + el 1,5% octil-fenil-alfa-naftilamina (Irganox LO6 de Ciba Geigy) y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

B. Resultados de los ensayos.

45

Los resultados de los ensayos se ilustran en la figura 2 y se obtuvieron mediante la prueba de la copela tal como se ilustró en el ejemplo 6.

B.1. Vida útil

50

Los resultados de la figura 2 muestran que todas las formulaciones de composiciones lubricantes que comprenden un aditivo estabilizante a base de oligómeros de DPA y de PAN (formulaciones n.ºs 6) presentan una capacidad de resistencia a la temperatura significativamente mejorada, con respecto a las formulaciones 7 y 8 comparativas que no comprenden este aditivo.

55

Se constata que la formulación comparativa n.º 7, que presenta la mejora más baja, presenta una capacidad de mantenimiento de las propiedades lubricantes en el tiempo aproximadamente 2,5 veces superior a la formulación comparativa 8 que no comprende el aditivo a base de oligómeros de DPA y de PAN (400 horas frente a 150 horas para la formulación n.º 8 comparativa)

60

También se constata que la formulación n.º 6 según la invención presenta una capacidad de mantenimiento de las propiedades lubricantes durante un periodo de tiempo aproximadamente quince veces superior al de la formulación comparativa n.º 8 (2350 horas frente a 150 para la formulación n.º 8 comparativa).

65

Se precisa que la formulación n.º 8 comparativa comprende el 3% en peso de una mezcla de aminas aromáticas alquiladas.

B.2. Descomposición

Los resultados de la figura 2 muestran que la formulación de la invención (formulación n.º 6) presenta una capacidad para degradarse rápidamente. No obstante, se observa que es la formulación n.º 7 la que presenta la mejor capacidad para degradarse rápidamente. En cambio, la formulación según la invención n.º 6 presenta una velocidad de descomposición significativamente más reducida.

Además, se constata que la velocidad de degradación de la formulación n.º 7 es similar o incluso idéntica a la velocidad de degradación de la formulación n.º 8 comparativa.

Además, la descomposición de la formulación de la invención (formulación n.º 6) conlleva la formación de una cantidad baja de residuos.

Ejemplo 8: Ensayos comparativos de estabilización térmica de un aceite a base de trimelitato de alcoholA. Protocolos de preparación

a) Formulación 9: 170-50-F12 comparativa

Trimelitato de alcohol ramificado de 13 carbonos con una viscosidad a 40°C = 300 mm²/s, con el 3% en masa de oligómero de la síntesis 3 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

b) Formulación 10: 170-50-F13 comparativa

Trimelitato de alcohol ramificado de 13 carbonos con una viscosidad a 40°C = 300 mm²/s, con el 3% de una mezcla de amina aromática alquilada de referencia, el 1,5% de p,p'-dioctil-difenil-amina (Irganox LO1 de Ciba Geigy) + el 1,5% de octil-fenil-alfa-naftilamina (Irganox LO6 de Ciba Geigy) y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

B. Resultados de los ensayos*B.1. Vida útil*

Los resultados de los ensayos se presentan en la figura 3 y se obtuvieron mediante la prueba de la copela tal como se ilustró en el ejemplo 6.

Se precisa que la formulación n.º 9 comparativa comprende el 2% en peso del aditivo a base de oligómeros de DPA y de PAN y que la formulación n.º 10 comparativa comprende el 3% en peso de una mezcla de aminas aromáticas alquiladas.

Los resultados de la figura 3 muestran que la formulación de composición lubricante que comprende un aditivo estabilizante a base de oligómeros de DPA y de PAN que no es según la invención (formulación n.º 9) presenta, a una concentración menor de aditivo, una capacidad lubricante significativamente mejorada, con respecto a la formulación 10 comparativa que comprende un aditivo a base de monómeros de aminas aromáticas alquiladas.

B. 2. Descomposición

Los resultados de la figura 3 muestran que la formulación n.º 9 que no es según la invención presenta una velocidad de descomposición similar a la velocidad de descomposición de la formulación comparativa n.º 10.

Además, la descomposición de la formulación n.º 9 que no es según la invención conlleva la formación de una cantidad baja de residuos.

Ejemplo 9: Ensayos comparativos de composiciones lubricantes a base de ésteres de polioles y de diácidoA. Protocolos de preparación

a) Formulación 11: 170-10-F5

Poliéster 1, éster de néopoliol complejado con un diácido con una viscosidad a 40°C de 320 mm²/s, con el 2% en masa del oligómero de la síntesis 1 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

b) Formulación 12: 170-10-F6 comparativa

Poliéster 1, éster de néopoliol complejado con un diácido con una viscosidad a 40°C de 320 mm²/s, con el 3% de una mezcla de amina aromática alquilada de referencia, el 1,5% de p,p'-dioctil-difenil-amina (Irganox LO1 de Ciba

Geigy) + el 1,5% octil-fenil-alfa-naftilamina (Irganox LO6 de Ciba Geigy) y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

B. Resultados de los ensayos

B.1. Vida útil

Los resultados de los ensayos se presentan en la figura 4 y se obtuvieron mediante la prueba de la copela tal como se ilustró en el ejemplo 6.

Se precisa que la formulación n.º 11 comprende el 2% en peso del aditivo a base de oligómeros de DPA y de PAN y que la formulación n.º 12 comparativa comprende el 3% en peso de una mezcla de aminas aromáticas alquiladas.

Los resultados de la figura 4 muestran que la formulación de composición lubricante que comprende un aditivo estabilizante a base de oligómeros de DPA y de PAN (formulación n.º 11) presenta, a una concentración menor de aditivo, una capacidad de resistencia a la temperatura significativamente mejorada, con respecto a la formulación 12 comparativa que comprende un aditivo a base de monómeros de aminas aromáticas alquiladas.

B.2. Descomposición

Los resultados de la figura 4 muestran que la formulación n.º 11 de la invención presenta una velocidad de descomposición similar a la velocidad de descomposición de la formulación comparativa n.º 12.

Además, la descomposición de la formulación n.º 11 de la invención conlleva una formación de residuo idéntica.

Ejemplo 10: Ensayos comparativos de composiciones lubricantes a base de diéster complejado con un dialcohol

A. Protocolos de preparación

a) Formulación 13: 170-10-F2

Poliéster 2, diéster complejado con un dialcohol con una viscosidad a 100°C de 320 mm²/s, con el 2% en masa del oligómero de la síntesis 1 y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

b) Formulación 14: 170-10-F1

Poliéster 2, diéster complejado con un dialcohol con una viscosidad a 100°C de 320 mm²/s, con el 3% de una mezcla de amina aromática alquilada de referencia, el 1,5% de p,p'-dioctil-difenil-amina (Irganox LO1 de Ciba Geigy) + el 1,5% octil-fenil-alfa-naftilamina (Irganox LO6 de Ciba Geigy) y el 2% en masa de un aditivo antidesgaste 1.

B. Resultados de los ensayos

B.1. Vida útil

Los resultados de los ensayos se presentan en la figura 5 y se obtuvieron mediante la prueba de la copela tal como se ilustró en el ejemplo 6.

Se precisa que la formulación n.º 13 comprende el 2% en peso del aditivo a base de oligómeros de DPA y de PAN y que la formulación n.º 14 comparativa comprende el 3% en peso de una mezcla de aminas aromáticas alquiladas.

Los resultados de la figura 5 muestran que la formulación de composición lubricante que comprende un aditivo estabilizante a base de oligómeros de DPA y de PAN (formulación n.º 13) presenta, a una concentración menor de aditivo, una capacidad de resistencia a la temperatura significativamente mejorada, con respecto a la formulación 14 comparativa que comprende un aditivo a base de monómeros de aminas aromáticas alquiladas.

B.2. Descomposición

Los resultados de la figura 5 muestran que la formulación n.º 13 de la invención presenta una velocidad de descomposición similar a la velocidad de descomposición de la formulación comparativa n.º 14.

Además, la descomposición de la formulación n.º 13 de la invención conlleva una formación de residuo idéntica.

En las tablas 4 y 5 a continuación se presentan los resultados de los ensayos.

Tabla 4

Tipo de agente estabilizante	Ejemplo 6					Ejemplo 7		
	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8
Oligómero 1 según la invención	3	Oligómero 3	Oligómero 2	Oligómero 5 según la invención	tradicional	Oligómero 1 según la invención	Oligómero 3	tradicional
Contenido	3	3	3	3	3	3	3	3
Tipo de base	NPE 3	NPE 3	NPE 3	NPE 3	NPE 3	NPE 2	NPE 2	NPE 2
Duración antes de la polimerización, h	1850	750	900	1850	650	2350	480	200
% de residuo	14	20	22	13	18	28	35	20

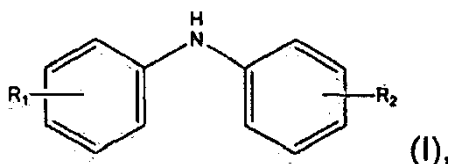
Tabla 5

Tipo de agente estabilizante	Ejemplo 8			Ejemplo 9			Ejemplo 10		
	F9	F10	F11	F12	F13	F14	F15	F16	F17
Oligómero 3	3	tradicional	Oligómero 1 según la invención	tradicional	Oligómero 1 según la invención	Oligómero 1 según la invención	Oligómero 1 según la invención	Oligómero 1 según la invención	Oligómero 1 según la invención
Contenido, % en masa	3	3	2	3	2	2	2	2	3
Tipo de base	Trimelitato	Trimelitato	Poliéster 1	Poliéster 1	Poliéster 1	Poliéster 2	Poliéster 2	Poliéster 2	Poliéster 2
Duración antes de la polimerización, h	250	200	550	500	500	200	200	200	250
Residuo, % en masa	51	47	69	64	64	80	80	80	80

REIVINDICACIONES

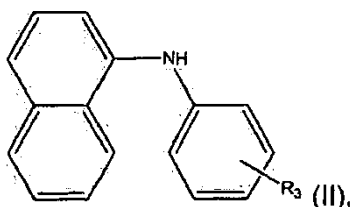
1. Utilización de una mezcla de oligómeros para estabilizar una composición lubricante para cadena de transporte que es sometida a una temperatura de por lo menos 120°C, siendo dicha mezcla de oligómeros un producto de la reacción de aminas aromáticas seleccionadas de entre:

(i) la reacción entre sí de compuestos de difenilamina (DPA) de la siguiente fórmula (I):



en la que los grupos R₁ y R₂ significan, independientemente entre sí, un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono,

(ii) la reacción entre sí de compuestos de fenil- α -naftilamina (PAN) de la siguiente fórmula (II):



en la que el grupo R₃ significa un hidrógeno o un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 1 a 30 átomos de carbono y

(iii) la reacción de un compuesto (DPA) de fórmula (I) anterior con un compuesto (PAN) de fórmula (II) anterior,

caracterizada por que la mezcla de oligómeros comprende menos del 6% en peso de monómeros de tipo PAN (II) y DPA (I) y comprende un porcentaje acumulado de compuestos de trímero y tetrámero de por lo menos el 45%, con respecto al peso total de la mezcla de oligómeros.

2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que los grupos R₁, R₂ y R₃ consisten, independientemente entre sí, en un hidrógeno o en un grupo alquilo lineal o ramificado que presenta de 4 a 12 átomos de carbono.

3. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada por que los compuestos de difenilamina (DPA) son seleccionados de entre: la difenilamina, la dioctilfenilamina, la didecilfenilamina, la didodecilfenilamina o la dihexilfenilamina.

4. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada por que los compuestos de fenil- α -naftilamina (PAN) son seleccionados de entre: la fenil- α -naftilamina, las para-terc-octilfenil- α -naftilamina, para-terc-dodecilfenil- α -naftilamina o para-terc-butil- α -naftilamina.

5. Utilización según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que, para el compuesto de difenilamina (DPA) de fórmula (I), los grupos R₁ y R₂ consisten cada uno en un grupo octilo.

6. Utilización según una de las reivindicaciones 1, 2 y 4, caracterizada por que, para el compuesto de fenil- α -naftilamina (PAN) de fórmula (II), el grupo R₃ es seleccionado de entre un grupo octilo o el átomo de hidrógeno.

7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicha mezcla de oligómeros comprende:

(a) del 0% al 3% en peso de difenilamina de fórmula (I),

(b) del 0% al 3% en peso de fenil- α -naftilamina de fórmula (II),

(c) del 1% al 40% en peso de oligómeros en forma de dímeros,

(d) del 25% al 45% en peso de oligómeros en forma de trímeros,

- (e) del 20% al 45% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros,
(f) del 1% al 25% en peso de oligómeros en forma de pentámeros,
5 (g) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de hexámeros,
(h) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de heptámeros o de oligómeros de grado de polimerización superior, y
10 expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h).
8. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que dicha mezcla de oligómeros comprende:
- 15 (a) del 0% al 1% en peso de difenilamina de fórmula (I),
(b) del 0% al 1% en peso de fenil- α -naftilamina de fórmula (II),
20 (c) del 1% al 5% en peso de oligómeros en forma de dímeros,
(d) del 30% al 45% en peso de oligómeros en forma de trímeros,
(e) del 20% al 35% en peso de oligómeros en forma de tetrámeros,
25 (f) del 10% al 30% en peso de oligómeros en forma de pentámeros,
(g) del 0% al 15% en peso de oligómeros en forma de hexámeros,
30 (h) del 0% al 10% en peso de oligómeros en forma de heptámeros o de oligómeros de grado de polimerización superior, y
expresándose los porcentajes en peso con respecto al peso total de los constituyentes (a) a (h).
9. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que dicha mezcla de oligómeros presenta un grado de polimerización medio comprendido entre 3 y 6, calculándose dicho grado de polimerización medio a partir de la suma de los porcentajes molares de los constituyentes de la mezcla de oligómeros, multiplicándose cada porcentaje molar por el número medio de unidades de monómero comprendidas en el constituyente considerado, obteniéndose el grado de polimerización medio dividiendo la suma obtenida entre 100.
- 40 10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que dicha composición lubricante es seleccionada de entre un aceite mineral y un aceite a base de ésteres sintéticos.
- 45 11. Utilización según la reivindicación 10, caracterizada por que dicha composición lubricante es seleccionada de entre un aceite a base de ésteres de poliol, un aceite a base de trimelitato de alcohol y/o un aceite a base de poliésteres.
12. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que la composición lubricante está adaptada para lubricar una cadena de transporte que es sometida a una temperatura de por lo menos 150°C.
- 50 13. Utilización según la reivindicación 12, caracterizada por que dicha cadena de transporte es sometida a una temperatura de por lo menos 180°C.
14. Utilización según una de las reivindicaciones 12 o 13, caracterizada por que dicha cadena de transporte es sometida a una temperatura de por lo menos 200°C.
- 55 15. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que dicha mezcla de oligómeros está presente en la composición lubricante en una cantidad de por lo menos el 0,1% en peso y de como máximo el 10% en peso, con respecto al peso total de dicha composición lubricante.

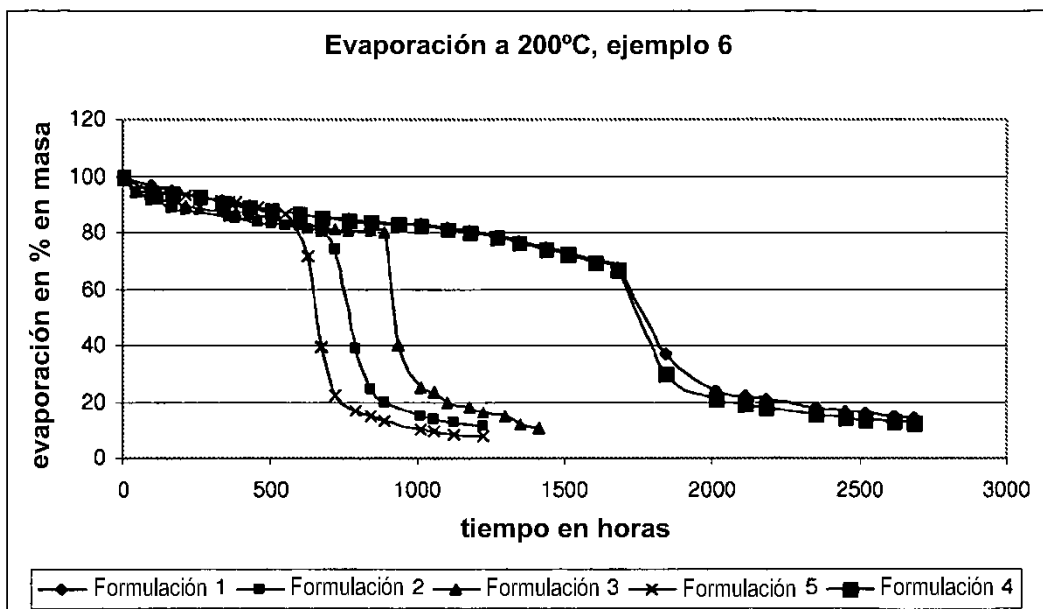


Figura 1

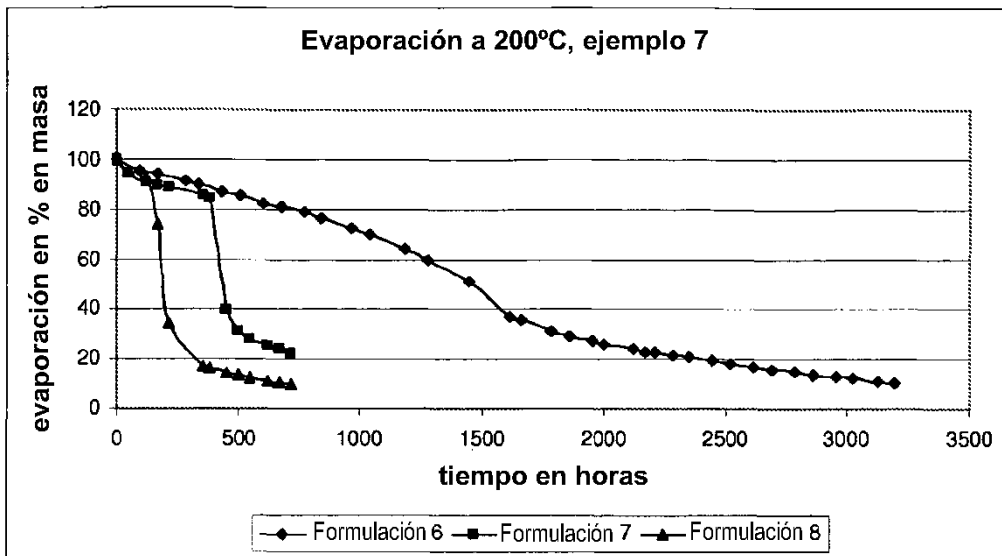


Figura 2

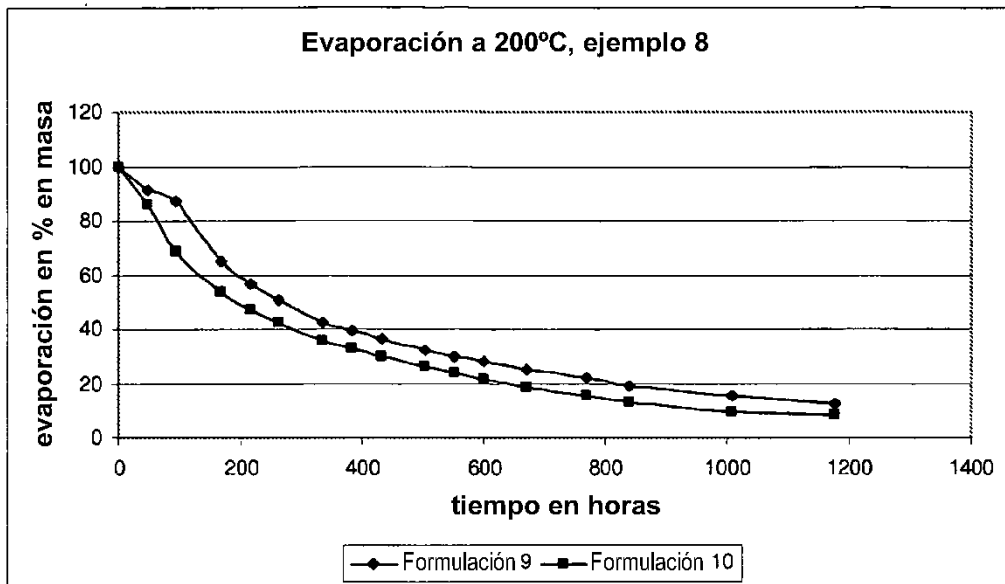


Figura 3

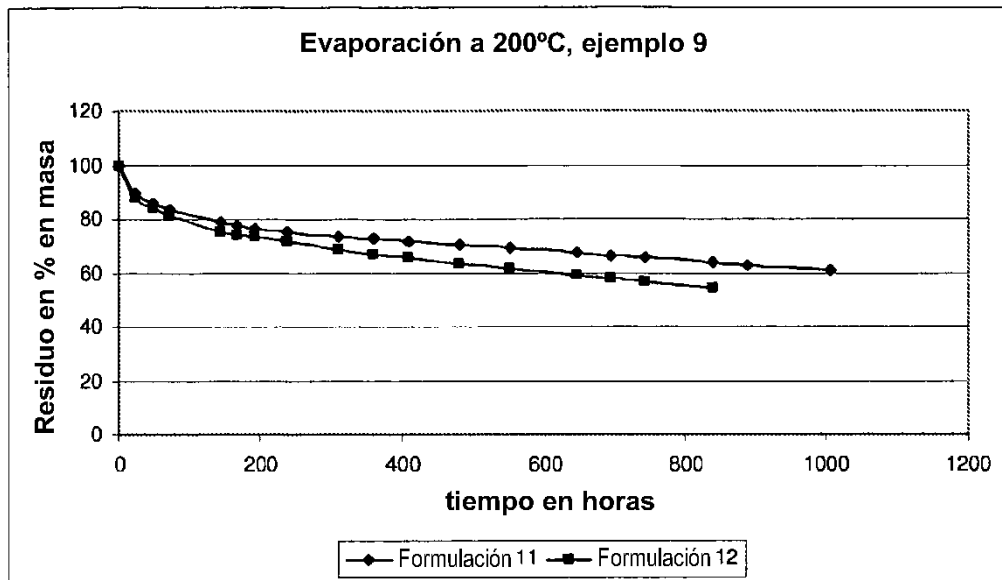


Figura 4

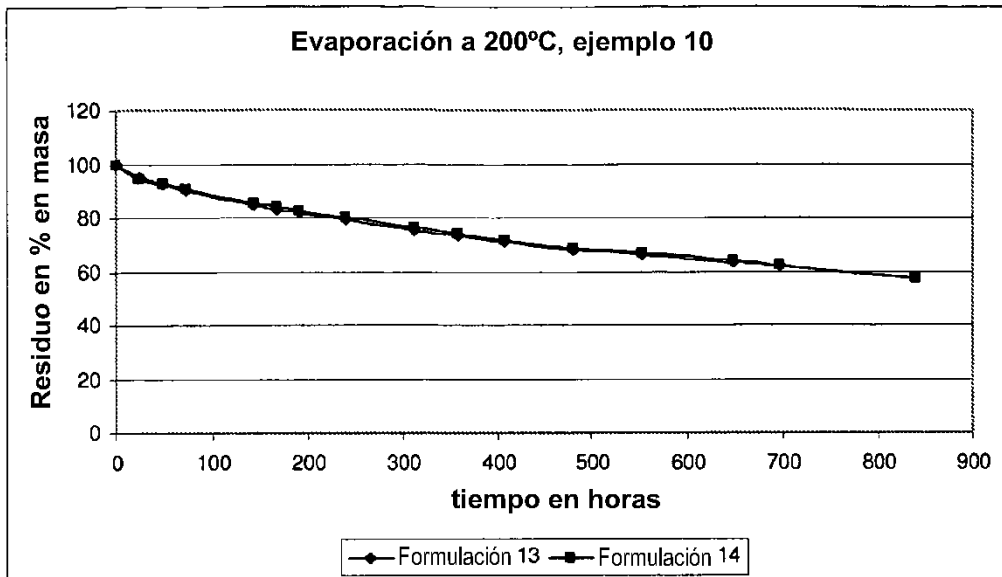


Figura 5