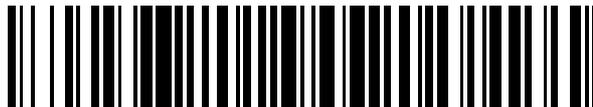


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 812**

51 Int. Cl.:

**C10M 125/10** (2006.01)

**C10M 125/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.05.2012 PCT/EP2012/001997**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.12.2012 WO12163468**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.05.2012 E 12720427 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2714866**

54 Título: **Uso de materiales nanométricos en una composición para evitar los fenómenos de fatiga en la estructura cercana a la superficie de elementos de accionamiento**

30 Prioridad:

**01.06.2011 DE 102011103215**

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

**16.11.2016**

73 Titular/es:

**KLÜBER LUBRICATION MÜNCHEN SE & CO. KG  
(100.0%)  
Geisenhausenerstrasse 7  
81379 München, DE**

72 Inventor/es:

**GRUNDEI, STEFAN;  
KRUTZSCH, CARLA y  
SCHMIDT-AMELUNXEN, MARTIN**

74 Agente/Representante:

**MIR PLAJA, Mireia**

ES 2 589 812 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

Uso de materiales nanométricos en una composición para evitar los fenómenos de fatiga en la estructura cercana a la superficie de elementos de accionamiento

5

**[0001]** La presente invención se refiere al uso de materiales nanométricos en una composición que se aplica para evitar los fenómenos de fatiga en elementos de accionamiento en sus superficies. En particular mediante esta aplicación se protegen las superficies de los elementos de accionamiento contra la formación de punteado gris (grey staining, surface fatigue, micro-pitting) y la formación de hoyuelos. Gracias a ello se impide o se reduce la aparición de daños por fatiga en estas superficies.

10

**[0002]** En caso de aplicarse solicitaciones mecánicas demasiado altas se producen en los elementos de accionamiento dos clases de deterioros:

- 1) Agarrotamiento y desgaste, en los que el deterioro parte de la superficie de las superficies de contacto.
- 2) Daños por fatiga, que tienen su origen en la estructura situada debajo de las superficies sometidas a carga y finalmente terminan en orificios, tales como por ejemplo pitting, punteado gris y formación de hoyuelos.

15

**[0003]** Para evitar el desgaste y el agarrotamiento hay una pluralidad de aditivos y lubricantes sólidos que son perfectamente conocidos y encuentran múltiples aplicaciones.

20

**[0004]** Para suprimir los daños por fatiga es conocida la aplicación de tan sólo muy pocas medidas eficaces. Una medida a tomar es el incremento del espesor de la película de lubricante.

**[0005]** El desgaste por fatiga (pitting) se produce debido a una sobrecarga local del material ocasionada por una periódica sollicitación a presión. La fatiga del material se hace visible en forma de un punteado gris (grey staining, surface fatigue, micro-pitting) o de hoyuelos en la superficie del material. En primer lugar se producen en la red cristalina del metal y a una distancia de 20 a 40  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie finas grietas que conducen a orificios en el material. Los pequeños orificios en el flanco del diente que son visibles microscópicamente y a los que se denomina micro-pittings o punteado gris son perceptibles en forma de zonas de color gris mate. En los dentados pueden observarse zonas de punteado gris en los flancos de los dientes prácticamente dentro de todas las gamas de velocidades. También en los rodamientos se producen en la pista de rodadura orificios muy planos en la zona del contacto deslizante. Estas sucesiones de hechos están detalladamente descritas en la DE 10 2007 036 856 A1 y en la literatura que ahí se indica.

25

30

**[0006]** Para mejorar las propiedades de viscosidad se usan en los lubricantes distintos aditivos, para evitar o al menos minimizar los anteriormente mencionados daños en rodamientos, ruedas dentadas, transmisiones y elementos similares. Los daños por fatiga a los que se denomina formación de punteado gris y formación de picaduras u hoyuelos son los que pertenecen a los deterioros más graves del material debido a las grietas que se producen.

35

**[0007]** Para evitar estos daños por fatiga pueden adoptarse las medidas siguientes:

- reducción de las fuerzas de contacto,
- adecuada selección del lubricante,
- suficiente aportación de lubricante,
- favorable posicionamiento y conformación de dos puntos de lubricación,
- evitar que se den estados sin lubricación.

45

**[0008]** Para evitar los fenómenos de fatiga se han hecho distintos estudios, habiéndose entre otras cosas intentado mejorar la acción lubricante de los lubricantes mediante la adición de distintos aditivos. Se investigaron en particular aditivos con los cuales puede reducirse el rozamiento entre los componentes, o bien que presentan una viscosidad mejorada.

50

**[0009]** Así describe la DE-OS 1 644 934 como aditivos en lubricantes organofosfatos que se añaden como aditivos anti-fatiga.

La ya anteriormente mencionada DE 10 2007 036 856 A1 publica la adición de polímeros con grupos éster que se usan como aditivos anti-fatiga en lubricantes.

55

La WO 2008/127395 publica el uso de nanopartículas de  $\text{CeO}_2$  en un lubricante basado en aceite mineral para evitar el pitting. Estas nanopartículas se estabilizan mediante un estabilizador de nanopartículas.

**[0010]** Por la US 2003/0092585 A1 son conocidos tiazoles como aditivos anti-pitting.

La EP 1 642 957 A1 se refiere al uso de  $\text{MoS}_2$  y ditiocarbamato de molibdeno, que encuentran aplicación como aditivos en grasas de urea para árboles de transmisión.

60

**[0011]** Los anteriormente descritos aditivos conocidos por el estado de la técnica, tales como organofosfatos y tiazoles, son como materiales orgánicos térmicamente no estables. Estos aditivos pueden además evaporarse bajo las

condiciones de servicio, o bien como clásicos aditivos anti-desgaste pueden ante todo reaccionar con las superficies metálicas, es decir que reaccionan preponderantemente en los picos de rugosidad que se tocan, puesto que ahí debido a las temperaturas de fogonazo que se dan hay suficiente energía para una reacción química con la capa de fricción metálica. Dichos aditivos pueden por lo tanto en todo caso actuar de manera subordinada como aditivos anti-pitting.

5

**[0012]** Los lubricantes sólidos tales como el disulfuro de molibdeno tienen por el contrario debido a su densidad tendencia a separarse de las formulaciones de aceite y pueden tener además una acción corrosiva. Puesto que las partículas sólidas se usan con unos tamaños micrométricos de partículas, se ve marcadamente influenciada la fluidez y se produce un incremento de la viscosidad y el lubricante deja de tener una fluidez newtoniana. Este comportamiento hace que empeore la disponibilidad del aditivo en el intersticio de lubricación. Investigaciones realizadas con microscopio electrónico de barrido en las superficies de los elementos metálicos en mutua fricción demuestran que los mismos presentan estructuras o hendiduras con unas dimensiones claramente inferiores a 1  $\mu\text{m}$ . Estas hendiduras no son accesibles para las partículas micrométricas de lubricante sólido.

10

**[0013]** Partiendo del estado de la técnica la finalidad que persigue la presente invención es la de aportar una composición que pueda ser aplicada a las superficies de elementos de accionamiento, para así evitar o reducir los fenómenos de fatiga llamados "punteado gris" y "formación de picaduras" en estos elementos de accionamiento. La composición no debe además contener compuestos orgánicos volátiles como aditivo anti-pitting, y los aditivos anti-pitting deben estar en una fase líquida con fluidez newtoniana. Gracias a ello dichos aditivos pueden penetrar en las anteriormente descritas estructuras o hendiduras y pueden ahí reforzar la estructura cristalina del metal.

15

**[0014]** Es en consecuencia objeto de la presente invención el uso de una composición que se aplica a la superficie de los elementos de accionamiento para impedir o evitar los fenómenos de fatiga. Sorprendentemente se ha descubierto que mediante la aplicación de una composición que contiene nanopartículas modificadas en superficie y un material de soporte se evitan o impiden los fenómenos de fatiga tales como la formación del punteado gris y la formación de picaduras.

20

**[0015]** Las nanopartículas modificadas en superficie contenidas en la composición son nanopartículas oxídicas. Las mismas pueden ser seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de dióxido de silicio, óxido de cinc y óxido de aluminio. Para la modificación en superficie son adecuados en particular reactivos de reacción en superficie tales como alquil-, aril- y alquilarilsilanos con al menos 1 a 3 de estos grupos alquilo, arilo o alquilarilo, que adicionalmente pueden contener grupos funcionales, tales como en particular grupos tio y grupos fosfato, y pueden usarse individualmente o bien en combinación. Los grupos tio o fosfato opcionalmente presentes pueden entrar adicionalmente en reacción con la superficie metálica a proteger. Para la modificación en superficie la cantidad de reactivo de modificación por  $\text{nm}^2$  de la superficie de la partícula es de 0,1 a 10 moléculas del reactivo de modificación, y preferiblemente de 0,3 a 5 moléculas. Esta modificación química hace que las nanopartículas estén presentes en los distintos aceites base en forma de monopartículas, es decir, sin agregación.

30

**[0016]** También se ha demostrado que la composición puede contener mezclas de nanopartículas que sean distintas unas de otras y también que presenten distintos tamaños de partículas.

35

**[0017]** Las nanopartículas modificadas en superficie tienen un tamaño medio de partículas de 10 nm a menos de 200 nm, y preferiblemente de 10 nm a 100 nm. El tamaño de partículas de las nanopartículas puede determinarse mediante distintos procedimientos. Los procedimientos que se realizan in seco tales como la medición con el microscopio electrónico de transmisión proporcionan a menudo tamaños de partículas más pequeños que los que se obtienen con la medición con la dispersión dinámica de la luz, puesto que en este último procedimiento una envuelta de solvente fijada con relativa solidez da lugar a la obtención de valores mayores. Los datos de tamaños de partículas que se dan en esta solicitud se refieren por regla general a resultados obtenidos con la dispersión dinámica de la luz.

40

**[0018]** El material de soporte se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de aceites minerales, hidrocarburos sintéticos, poliglicoles, ésteres y compuestos estéricos, PFPE, aceites nativos y derivados de aceites nativos, aceites con contenido de aromáticos tales como feniléter, y sus mezclas. Como material de soporte se usan de manera particularmente preferida poliglicoles, ésteres e hidrocarburos sintéticos.

45

**[0019]** La composición según la invención, que contiene las nanopartículas y el material de soporte, puede ser además incorporada a un lubricante. Este lubricante puede estar en forma de grasas, pastas o aceites y se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de un aceite lubricante o mezclas de aceites lubricantes, poliglicoles, aceites de silicona, perfluoropoliéteres, aceites minerales, ésteres, hidrocarburos sintéticos, feniléteres, aceites nativos y derivados de aceites nativos, espesantes orgánicos o inorgánicos, y en particular PTFE, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno, fosfatos, silicatos, sulfonatos, poliimididas, jabones metálicos, jabones complejos metálicos, ureas y sus mezclas y lubricantes sólidos tales como grafito y  $\text{MoS}_2$ .

50

**[0020]** Son particularmente preferidas las composiciones que se aplican en forma de concentrado en uno de los lubricantes anteriormente mencionados.

55

5 **[0021]** Además pueden estar presentes en la composición aditivos solubles, y en particular aminas aromáticas, fenoles, fosfatos y agentes de protección contra la corrosión, agentes de protección contra la oxidación, agentes de protección contra el desgaste, agentes para la reducción del rozamiento, agentes para la protección contra las influencias metálicas y estabilizadores UV.

10 **[0022]** La composición según la invención consta según la reivindicación 1 en general de un 0,1 a un 40% en peso de nanopartículas modificadas en superficie, y en particular de un 2 a un 20% en peso de nanopartículas modificadas en superficie, así como de un 99,9% a un 60% en peso de material de soporte, y en particular de un 8 a un 80% en peso de material de soporte.

15 **[0023]** La incorporación de las nanopartículas al material de soporte puede además hacerse de dos maneras. Por un lado pueden hacerse dispersiones de nanopartículas en un proceso de sol-gel, y la modificación en superficie puede hacerse en la dispersión, y a continuación y mediante la adición del material de soporte y la extracción de los solventes volátiles puede hacerse la dispersión. Este procedimiento puede denominarse redispersión y tiene la ventaja de que las nanopartículas están siempre mojadas con líquido y por consiguiente se reduce el riesgo de aglomeración. Este procedimiento se describe en los ejemplos siguientes.

20 **[0024]** Como alternativa a ello, tras la modificación de las superficies pueden eliminarse los solventes y pueden aislarse las partículas secas. Las partículas pueden ser incorporadas mediante dispersión bajo cizallamiento y temperatura opcionalmente incrementada. La cuestión de qué procedimiento deberá aplicarse depende de distintos factores tales como la clase de partículas, los tamaños de partículas, la clase y las proporciones del revestimiento superficial y la naturaleza química del material de transporte, y deberá decidirse correspondientemente en cada caso individual.

25 **[0025]** Esta composición puede incorporarse a cualquier lubricante, de forma tal que con referencia a la formulación final haya de un 0,1 a un 10% de nanopartículas y de un 99,9 a un 90% de lubricante.

**[0026]** Las ilustraciones que se describen a continuación muestran lo siguiente:  
 La Figura 1: La distribución del tamaño de partículas de una carga de Levasil 200N/30%  
 30 la Figura 2: El tamaño de partículas de la dispersión de SiO<sub>2</sub>, en donde las partículas se fabricaron con el proceso Stöber y se determinaron con dispersión dinámica de la luz (Ejemplo 1)  
 la Figura 3: El tamaño de partículas de la dispersión de SiO<sub>2</sub> tras funcionalización con butilsilano, el cual se determinó con dispersión dinámica de la luz (Ejemplo 2)  
 la Figura 4: La distribución del tamaño de partículas en poliglicol (Ejemplo 4)  
 35 la Figura 5: Las propiedades reológicas de la composición con contenido de nanopartículas basada en poliglicol en dependencia del gradiente de cizallamiento (Ejemplos 4 a a d y Ejemplo Comparativo 4 e)

40 **[0027]** La fabricación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> está por ejemplo descrita en: W. Stöber, A. Fink, Journal of Colloid and Interface Science 26, 62 – 69, 1968 o en: Zichen Wang et al. Materials Letters 61, 2007, 506 – 510. La desventaja del uso del proceso Stöber para la fabricación es la de que las dispersiones que se obtienen presentan bajos contenidos de nanopartículas de SiO<sub>2</sub>, tal como por regla general en torno a un contenido másico de un 3% de SiO<sub>2</sub>. La estabilidad de las nanopartículas y también la clase de las partículas que se forman vienen además determinadas por la elección de las condiciones de reacción, y aquí en particular del valor pH.

45 **[0028]** Hay también fuentes comerciales de dispersiones nanoparticulares de SiO<sub>2</sub>. Con el nombre comercial de Levasil (Akzo Nobel, antes HC Starck) se ofrecen dispersiones acuosas con unos contenidos de sólidos de hasta un 50%. En el caso del Levasil 200N/30% se trata por ejemplo de una dispersión al 30% que está estabilizada con amoníaco. El tamaño de partículas se indica como de aprox. 55 nm. Esta distribución del tamaño es confirmada mediante el diagrama de la Figura 1, que muestra el análisis de partículas con un analizador de partículas Malvern Zetasizer.

50 **[0029]** Asimismo de la Akzo Nobel y con el nombre comercial de Bindzil son obtenibles nanodispersiones de SiO<sub>2</sub> con unos tamaños de partículas de en torno a los 10 nm y con unos contenidos de sólidos de hasta un 40%, cuyas superficies están modificadas con epoxisilano.

55 **[0030]** La fabricación de las dispersiones acuosas se describe también en la EP 1 554 221 B1 y en la EP 1 554 220 B1.

#### Ejemplo 1:

60 **[0031]** Procedimiento de fabricación de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> no modificadas a partir de ortosilicato de tetraetilo (procedimiento Stöber)

**[0032]** En un matraz de tres cuellos de 2 l con agitador KPG y refrigerador de reflujo se ponen 612,4 g de etanol, 113,47 g de H<sub>2</sub>O destilada y 21,67 g de NH<sub>3</sub> (al 25%), y se procede a calentar hasta el reflujo. Mediante un embudo de goteo se añade lentamente una solución de 95,68 g de ortosilicato de tetraetilo en 156,77 g de etanol. Una vez concluida la

adición se mantiene la solución de reacción en reflujo por espacio de otras 4 h bajo agitación. Se produce una dispersión opalescente. El tamaño medio de partículas es de 52 nm, como se indica en la Figura 2.

#### Ejemplo 2:

5

**[0033]** Funcionalización con un reactivo de silanización de la superficie de nanopartículas que fueron fabricadas según el proceso de Stöber según el Ejemplo 1.

10

**[0034]** Es sabido que según la literatura son de esperar entre 4 y 4,6 grupos SiOH por nm<sup>2</sup> sobre las superficies de SiO<sub>2</sub> (disertación de M. Braun (Beiträge zur physikalisch-chemischen Charakterisierung funktionaler SiO<sub>2</sub>-Oberflächen, TU Chemnitz, 2009). De trialcoxialquilsilanos o trialcoxiarilsilanos se necesita con ello algo más de un silano por nm<sup>2</sup> en la superficie de las nanoesferas de SiO<sub>2</sub> a funcionalizar. Pueden sin embargo también usarse mayores o menores cantidades de silano.

15

**[0035]** En el admisible supuesto de que se trata de partículas de forma esférica, puede calcularse la superficie específica en m<sup>2</sup>/g:

$$\text{Superficie} = 3000 / (\text{diámetro de las nanoesferas en nanómetros})$$

20

**[0036]** Se calienta hasta 78°C bajo reflujo y agitación la dispersión fabricada en el Ejemplo 1 (277,87 g). Tras haber sido alcanzada la temperatura se añaden en una sola inyección 1,66 g de n-butiltrimetoxisilano. La solución se mantiene por espacio de otras 8 h a 78°C bajo agitación. La Figura 3 muestra que se mantiene la distribución del tamaño de partículas.

25

#### Ejemplo 3:

**[0037]** Incorporación de las nanopartículas funcionalizadas a poliglicol

30

**[0038]** 83,11 g de la dispersión de nanopartículas funcionalizadas según el Ejemplo 2 se concentran junto con 28,10 g de poliglicol miscible con agua (monómeros óxido de etileno y óxido de propileno; viscosidad cinemática 100 mm<sup>2</sup>/seg. a 40°C) en el evaporador de rotación bajo calentamiento con el baño de aceite a 100°C y aplicación de un vacío, por ejemplo con una bomba de chorro de agua. Resulta un líquido diáfano. La alta relación de dispersión a aceite es necesaria para con la baja concentración de partículas de SiO<sub>2</sub> en la que se basan las dispersiones que se fabrican en el proceso de Stöber poder realizar concentraciones de un 10% de nanopartículas en el poliglicol. Esta dispersión puede asimismo ser objeto de medición mediante dispersión dinámica de la luz, si bien para ello debe efectuarse una dilución hasta una concentración de un 1% de SiO<sub>2</sub> mediante adición del aceite base. La Figura 4 muestra que se mantiene el tamaño de partículas. El ensanchamiento del pico puede aclararse con la más alta viscosidad del poliglicol en comparación con las mezclas de agua/etanol. El desplazamiento del pico hacia los mayores tamaños de partículas puede aclararse mediante el agrandamiento de la envuelta de solvente, puesto que las moléculas de poliglicol ocupan en la superficie de las partículas un espacio mayor que el que ocupan el agua o el etanol.

40

#### Ejemplo 4:

**[0039]** Propiedades reológicas de las nanopartículas modificadas en poliglicol

45

**[0040]** Según los ejemplos precedentes se fabrican dispersiones en poliglicol que en todos los casos se basan en la dispersión del Ejemplo 1. Como silanos se usaron además del butiltrimetoxisilano también feniltrimetoxisilano y trietoxi(octil)silano. La modificación se efectuó con un silano por nm<sup>2</sup> análogamente al Ejemplo 2. En todos los casos resultan líquidos diáfanos tras la redispersión. La Tabla 1 muestra que la viscosidad cinemática se ve tan sólo escasamente incrementada. El contenido de SiO<sub>2</sub> queda también de manifiesto en la más alta densidad.

Tabla 1

	Ejemplo 4a	Ejemplo 4b	Ejemplo 4c	Ejemplo 4c
	10% de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> modificadas con fenilo, en poliglicol, aprox. 100 mm <sup>2</sup> /seg.	10% de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> modificadas con octilo, en poliglicol, aprox. 100 mm <sup>2</sup> /seg.	10% de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> modificadas con butilo, en poliglicol, aprox. 100 mm <sup>2</sup> /seg.	Referencia Poliglicol
Aspecto	líquido diáfano	líquido diáfano	líquido diáfano	líquido diáfano
Viscosímetro Stabinger	Aparato de Anton Paar, determinación de la viscosidad cinemática en el montaje de la norma ASTM D 7042 04/ASTM D 4			
Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	116,05	103,5	117,32	103,79
Viscosidad a 100°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	22,927	20,698	24,098	21,074
VI	228,7	222,6	238,5	230,6
Densidad a 40°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,0415	1,0409	1,0516	0,9877
Densidad a 100°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,9953	0,9949	1,0058	0,9334
Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,057	1,0562	1,0669	1,0058
Viscosidad dinámica aparente (mPa·seg.) cono de 50 mm/placa, velocidad de cizallamiento 300 seg. <sup>-1</sup> en el montaje de la norma DIN 51810	235	210	225	196

**[0041]** En la Tabla 1 se indican los datos de las dispersiones al 10% de las nanopartículas modificadas con butilsilano, octilsilano y fenilsilano en poliglicol.

5 **[0042]** Adicionalmente se determinó en el reómetro con un sistema de cono/placa la viscosidad dinámica de los aceites con contenido de nanopartículas en dependencia de la velocidad de cizallamiento. La velocidad de cizallamiento se incrementa logarítmicamente desde 50 seg.<sup>-1</sup> hasta 5000 seg.<sup>-1</sup>. En las tres dispersiones anteriormente descritas la viscosidad dinámica se mantiene independiente de la velocidad de cizallamiento, y se observa así pues una fluidez newtoniana (véase la Figura 5). Contrariamente a ello, una dispersión al 10% de Aerosil OX 50 (ácido silícico pirógeno hidrofílico con un valor BET de 35 – 65 m<sup>2</sup>/g de la firma Evonik, con según indicación del fabricante un tamaño medio de partículas primarias de 40 nm, y con ello análogo a las nanopartículas estudiadas) presenta en el poliglicol idéntico una clara disminución de la viscosidad con el cizallamiento (Figura 5).

15 **[0043]** La mezcla que contiene Aerosil, que en la Figura 5 está indicada con 4e, presenta con ello una marcada desviación con respecto a la fluidez newtoniana, lo cual puede aclararse con una interacción de las partículas no modificadas.

### Ejemplo 5

20 **[0044]** Funcionalización y redispersión partiendo de Levasil 200N/30%.

**[0045]** Se calientan bajo agitación hasta aproximadamente 85°C 404 g de Levasil 200N/30%. Se añaden en una sola inyección 395 g de etanol y 11,78 g de butiltrimetoxisilano (lo que corresponde aproximadamente a 5 moléculas de silano por nm<sup>2</sup> de superficie), y la mezcla se mantiene a la temperatura bajo agitación durante aproximadamente 1 h. Ya en caliente se forma una consistencia tipo gel.

25 **[0046]** 21,06 g del gel se redispersan con 81,89 g de aceite de poliglicol, como se ha descrito anteriormente. Resulta un líquido diáfano (con aprox. un 3,8% de SiO<sub>2</sub>).

Tabla 2

	<b>Ejemplo 5</b> un 3,8% de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> funcionalizadas con butilo en aceite de poliglicol	<b>Ejemplo de referencia</b> Aceite de poliglicol sin mezcla
Aspecto	líquido diáfano	líquido diáfano
Viscosímetro Stabinger	Aparato de Anton Paar, determinación de la viscosidad cinemática en el montaje de la ASTM D 7042-04 / ASTM D 4	
Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	106,08	103,79
Viscosidad a 100°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	20,66	21,074
VI	221,2	230,6
Densidad a 40°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,0442	0,9877
Densidad a 100°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,9971	0,9334
Densidad a 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,0599	1,0058
Viscosidad dinámica aparente (mPa-seg.) cono de 50 mm, placa, velocidad de cizallamiento 300 seg. <sup>-1</sup> en el montaje de la norma DIN 51810	231	196

**[0047]** La Tabla 2 muestra una escasa influencia en las propiedades reológicas debido a las nanopartículas. Así pues, son también posibles como fuente de nanopartículas dispersiones altamente concentradas, como Levasil.

5 **Ejemplo 6**

**[0048]** Para estudiar la influencia de las nanopartículas en el rozamiento y el desgaste se hace mediante dilución con aceite base una dispersión de nanopartículas con un contenido de un 1% de SiO<sub>2</sub>.

Tabla 3

		<b>Ejemplo de referencia</b> Poliglicol	<b>Ejemplo 6</b> Poliglicol + 1% de SiO <sub>2</sub> funcionalizado con butilo, diámetro de partículas aprox. 60 nm
Viscosidad	Stabinger en el montaje de la ASTM D 7042-04 / ASTM D 4		
Stabinger	Viscosidad a 40°C	237,0	240,8
	Viscosidad a 100°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	43,4	45,0
	VI	240,1	245,0
	Densidad a 40°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,040	1,046
	Densidad a 100°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,996	1,000
Reómetro Anton Paar	Densidad a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	1,055	1,061
	Viscosidad din. aparente (mPa-seg.)	482	493
<i>Ensayo de corrosión por fricción rodaje 50 N/30 seg., bola/disco; lapeado; 130 N; 2,2 mm; temperatura ambiente; 24 Hz; 40 µl, 60 min.</i>	CF, en el montaje de la norma DIN 51834		
	Coef. roz. rodaje mín.	0,131	0,131
	Coef. roz. rodaje máx.	1,137	1,139
	Coef. roz. mín.	0,12	0,12
	Coef. roz. máx.	0,125	0,124
	Factor de desgaste	46	80
Desgaste de larga duración aparato de cuatro bolas	Descripción de la curva	Curva suave coef. roz. a 0,12	Curva suave coef. roz. a 0,13
	Diámetro cazoleta (mm)	0,73	0,99
Fuerza de soldadura aparato de cuatro bolas	En el montaje de DIN 51350 T2		
	Fuerza admisible (N)	1400	1800
	Fuerza de soldadura (N)	1600	2000
	Diámetro cazoleta (mm)	3	1,2

10 **[0049]** Las nanopartículas en el Ejemplo 6 tienen una escasa y despreciable influencia en las propiedades reológicas, y en el ensayo de desgaste de larga duración con el aparato de cuatro bolas se produce un ligero empeoramiento. En el

ensayo de corrosión por fricción el factor de desgaste se ve algo incrementado, y el coeficiente de rozamiento se mantiene igual. En cuanto a la fuerza de soldadura, se observa un escaso mejoramiento.

5 [0050] Así pues, el efecto ejercido en el rozamiento y el desgaste es dependiente de las condiciones de ensayo y puede también conducir a empeoramientos. Con ello, no se da efecto alguno como aditivo anti-desgaste.

**Ejemplo 7**

10 [0051] Efecto de las nanopartículas modificadas en una formulación de aceite para engranajes basada en poliglicol

[0052] Se hicieron formulaciones de aceite para engranajes con partículas de SiO<sub>2</sub> de un tamaño de 60 nm con una modificación en superficie con butilo. Para ello se usó una dispersión al 10% de las nanopartículas modificadas en poliglicol, que puede ser sencillamente incorporada mediante agitación a la formulación. La concentración de las nanopartículas en la formulación final es un 1%. La formulación se fabricó en dos niveles de viscosidad (100 y 220 cst).

Tabla 4

	Referencia 220 cst	Formulación con contenido de nanopartículas, 220 cst	Ejemplo de referencia 100 cst	Formulación con contenido de nanopartículas 100 cst
Poliglicol miscible con agua Monómeros óxido de etileno/óxido de propileno	94,15	84,15	94,15	84,15
Mezcla antioxidante	3	3	3	3
Aditivo anti-desgaste	2,3	2,3	2,3	2,3
Aditivos de protección contra la corrosión	0,305	0,305	0,305	0,305
Antiespumante de base silicónica	0,2	0,2	0,2	0,2
Dispersión al 10% de nanopartículas de SiO <sub>2</sub> funcionalizadas con butilo en poliglicol, tamaño de partículas 60 nm aprox.		10		10

15 [0053] Con las composiciones anteriormente descritas se estudió entonces cómo repercute el uso de nanopartículas en cuanto a la capacidad de carga de punteado gris.

Tabla 5

	Ejemplo de referencia 220 cst	Formulación con contenido de nanopartículas, 220 cst	Ejemplo de referencia 100 cst	Formulación con contenido de nanopartículas 100 cst
Viscosidad Datos de viscosidad y densidad				
V 40°C (mm <sup>2</sup> /seg.)	236,7	238,7	98,3	106,5
V 100°C (mm <sup>2</sup> /seg.) VI	41,3	41,7	19,4	19,9
Densidad a 40°C (g/ml)	230,0	230,5	220,4	211,1
	1,042	1,046	1,026	1,032
Ensayo de corta duración de punteado gris FZG 2200 rpm, T = 90°C				
Variación del peso piñón/rueda total	23	7	23	12
Superficie de punteado gris según nivel de deterioro 7 (media de 3 flancos)	15,70%	2,50%	10%	2,90%
Superficie de punteado gris según nivel de deterioro 9 (media de 3 flancos)	20%	4,50%	13,80%	5,20
Variación del perfil según nivel de deterioro 7 (media de 3 flancos)	3,3 µm	0 µm	1,8 µm	5,3 µm
Variación del perfil según nivel de deterioro 9 (media de 3 flancos)	3,3 µm	0 µm	0 mm	5 µm
	SKS GFKT < KS 9 apenas es de esperar la formación de punteado gris	SKS GFKT < KS 9 apenas es de esperar la formación de punteado gris	SKS GFKT < KS 9 apenas es de esperar la formación de punteado gris	SKS GFKT < KS 9 apenas es de esperar la formación de punteado gris

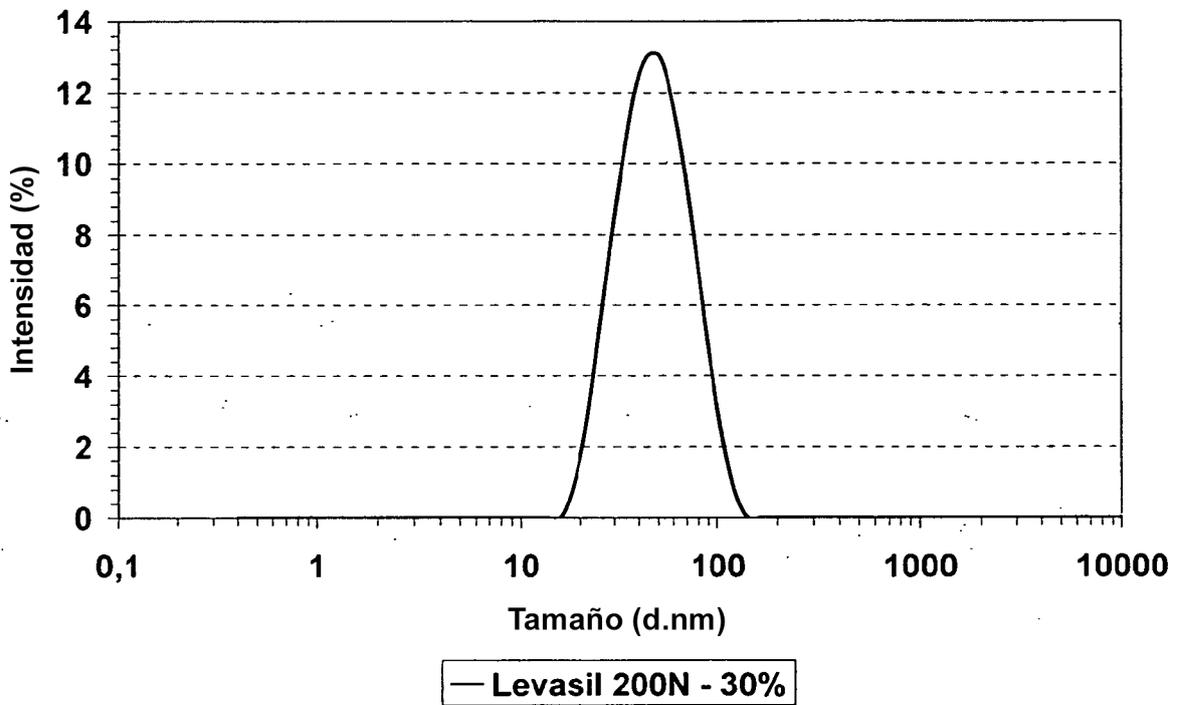
[0054] Como puede verse por la Tabla 5, la formación de punteado gris se ve claramente reducida cuando se usan nanopartículas en un aceite de poliglicol para engranajes. Se constata en conjunto que mediante las nanopartículas se mejoró claramente de nuevo la capacidad de carga de punteado gris mediante el uso de ambas composiciones que contienen nanopartículas, cuando las mismas están presentes en forma de recubrimiento sobre las superficies de los elementos de accionamiento partiendo de un buen nivel (referencias de 100 cst y 220 cst).

5

## REIVINDICACIONES

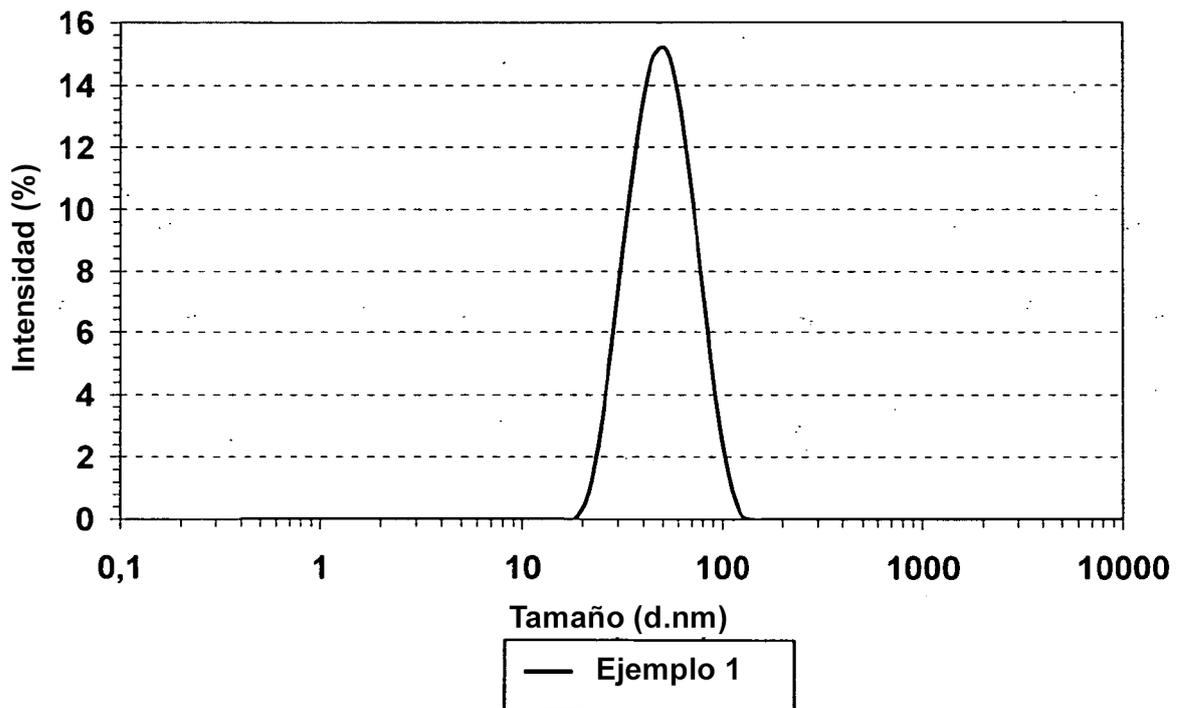
1. Uso de una composición que contiene  
5 (a) de un 0,1 a un 40% en peso de nanopartículas oxídicas modificadas en superficie seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de dióxido de silicio, óxido de cinc y óxido de aluminio, en donde la modificación en superficie se hace por medio de reactivos de modificación en superficie seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de alquil-, aril- y alquilarilsilanos con al menos 1 a 3 de estos grupos alquilo, arilo y alquilarilo, que como adicionales grupos funcionales pueden contener grupos tio o grupos fosfato, que se usan en solitario o bien en combinación, y en donde los grupos funcionales adicionales reaccionan con superficies metálicas;  
10 y  
(b) de un 99,9 a un 60% en peso de un material de soporte seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de aceites estéricos sintéticos y nativos, poliglicoles e hidrocarburos sintéticos,  
15 en donde la composición es aplicada como recubrimiento a las superficies de elementos de accionamiento para evitar o reducir los daños por fatiga, la formación de picaduras o el punteado gris.
2. Uso de una composición según la reivindicación 1, en donde la composición contiene mezclas de nanopartículas que presentan tanto distintas sustancias como distintos tamaños de partículas.
- 20 3. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 2, en donde las nanopartículas modificadas en superficie presentan un tamaño de partículas de 10 nm a menos de 200 nm, en donde el tamaño de partículas se determina con dispersión dinámica de la luz en dispersión.
- 25 4. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición se incorpora a un lubricante seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de grasas, pastas y aceites.
- 30 5. Uso de una composición según la reivindicación 4, en donde el lubricante se selecciona de entre los miembros del grupo que consta de un aceite lubricante o mezclas de aceites lubricantes, poliglicoles, aceites silicónicos, perfluoropoliéteres, aceites minerales, aceites estéricos, aceites hidrocarbúricos, aceites de éteres fenílicos, aceites nativos, derivados de aceites nativos, un espesante orgánico o inorgánico, y en particular PTFE, grafito, óxidos metálicos, nitruro de boro, disulfuro de molibdeno, fosfatos, silicatos, sulfonatos, poliimidias, jabones metálicos, jabones metálicos complejos, ureas y sus mezclas y lubricantes sólidos tales como grafito y MoS<sub>2</sub>.
- 35 6. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 4 o 5, en donde la composición contiene además aditivos solubles, y en particular aminas aromáticas, fenoles, fosfatos, portadores de azufre y agentes de protección contra la corrosión, agentes de protección contra la oxidación, agentes de protección contra el desgaste, agentes para la reducción del rozamiento, agentes de protección contra las influencias metálicas y estabilizadores UV.
- 40 7. Uso de una composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, que está presente en un lubricante en una cantidad de un 0,1 a un 10% de nanopartículas para un porcentaje de un 99,9 a un 90% de lubricante, referida a la formulación final.

		Tamaño (d.nm)	Intensidad %	Anchura (d.nm)	
Z medio (d.nm):	34,98	Pico 1	50,87	100,0	20,93
Ndp:	0,281	Pico 2	0,000	0,0	0,000
Intercep:	0,965	Pico 3	0,000	0,0	0,000
Calidad resultante	Buena				



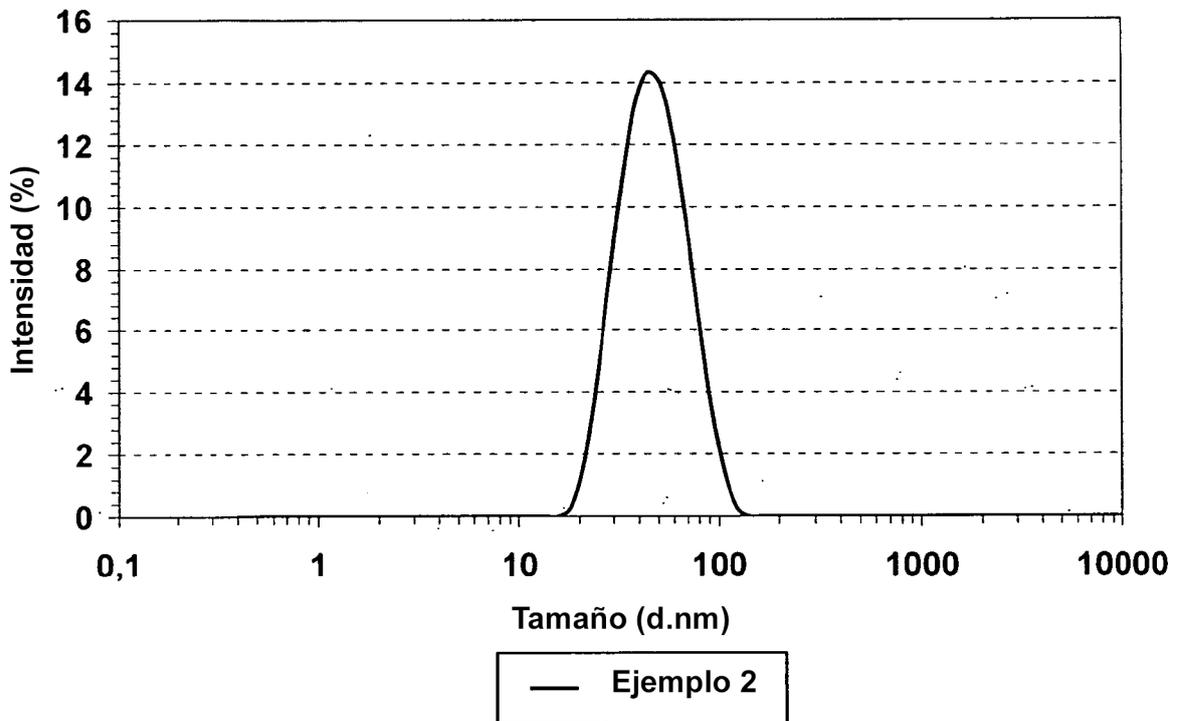
**Figura 1**

		Tamaño (d.nm)	Intensidad %	Anchura (d.nm)
Z medio (d.nm):	<b>45,91</b>	Pico 1	<b>52,08</b>	<b>100,0</b>
Ndp:	<b>0,108</b>	Pico 2	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
Intercep:	<b>0,928</b>	Pico 3	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
Calidad resultante	Buena			



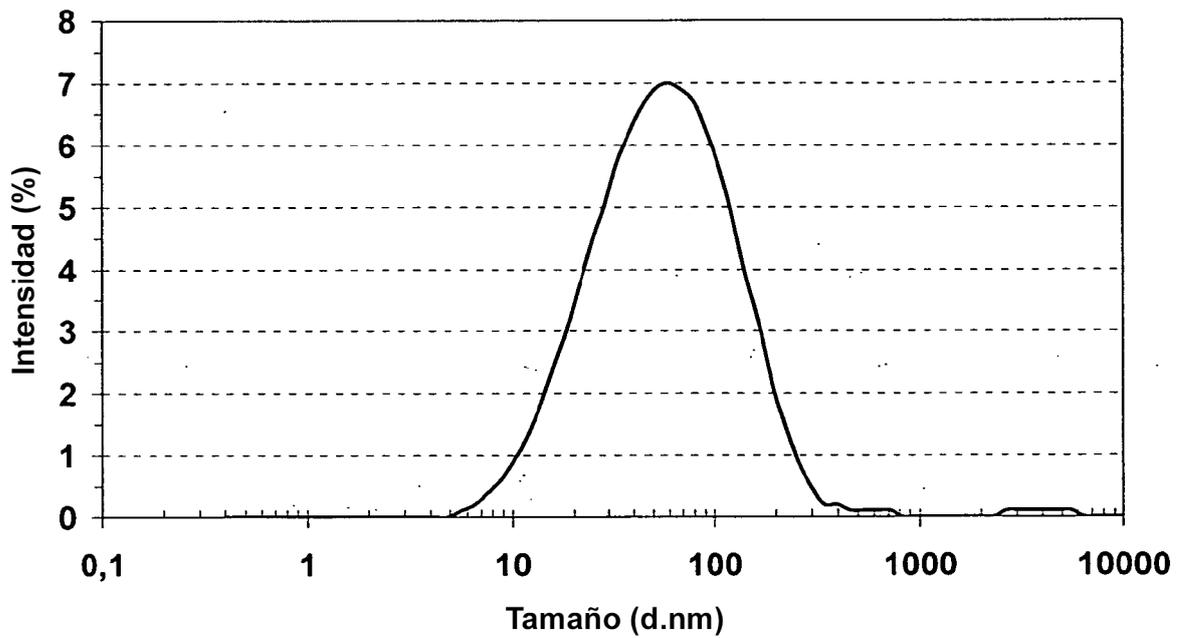
**Figura 2**

	Z medio (d.nm):	Ndp:	Intercep:	Calidad resultante	Tamaño (d.nm)	Intensidad %	Anchura (d.nm)
	43,27	0,122	0,928	Buena	Pico 1 49,78	100,0	19,00
					Pico 2 0,000	0,0	0,000
					Pico 3 0,000	0,0	0,000



**Figura 3**

		Tamaño (d.nm)	Intensidad %	Anchura (d.nm)	
Z medio (d.nm):	41,49	Pico 1	74,14	99,4	74,48
Ndp:	0,413	Pico 2	3710	0,6	1216
Intercep:	0,913	Pico 3	0,000	0,0	0,000
Calidad resultante	Buena				



— Ejemplo 3

**Figura 4**

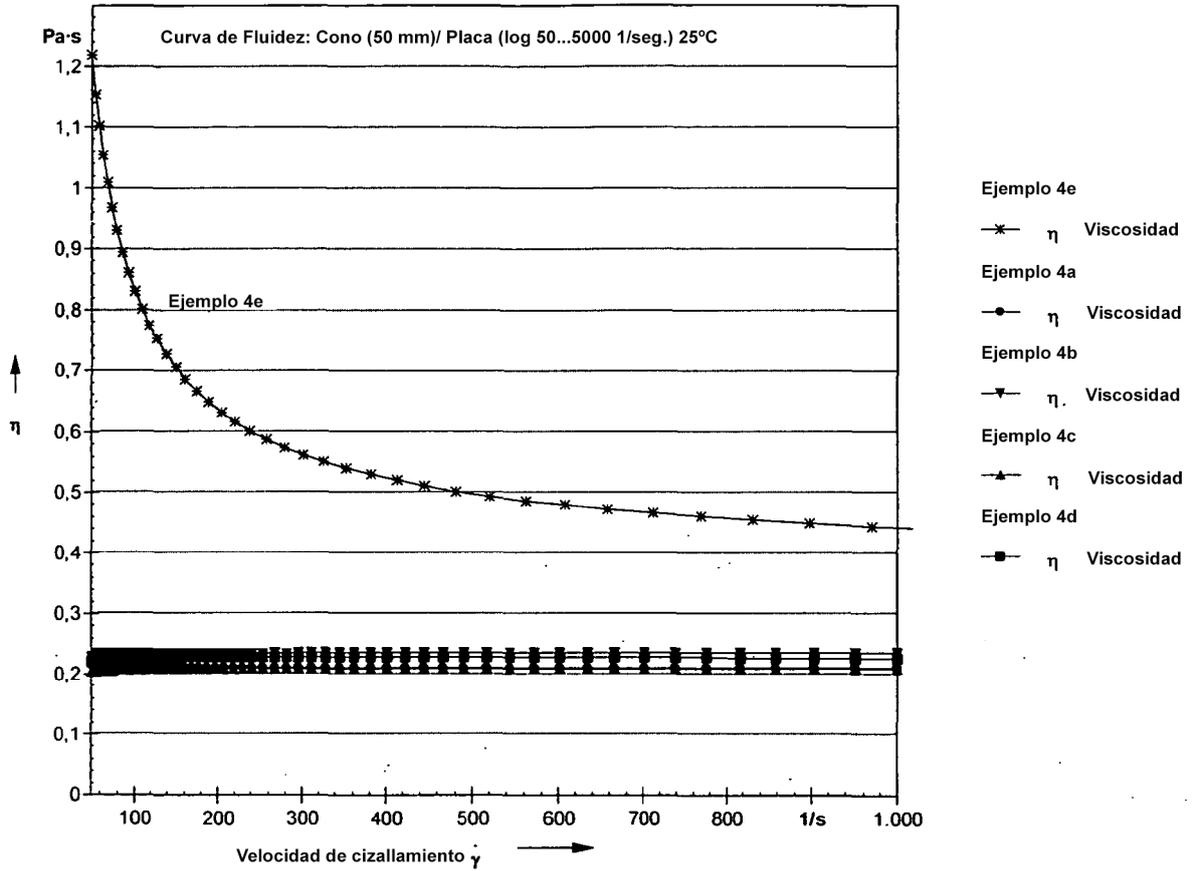


Figura 5