

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 905**

51 Int. Cl.:

C07C 211/63 (2006.01)

C07C 59/125 (2006.01)

C10M 129/26 (2006.01)

C07C 209/68 (2006.01)

C07C 51/41 (2006.01)

C10M 129/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.01.2015 PCT/EP2015/051347**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.08.2015 WO15113906**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2015 E 15702684 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3099664**

54 Título: **Líquidos iónicos**

30 Prioridad:

30.01.2014 EP 14153215

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

04.07.2018

73 Titular/es:

**KAO CHEMICALS GMBH (100.0%)
Kupferstrasse 1
46446 Emmerich, DE**

72 Inventor/es:

**BENDER, HOLGER;
HOUDKAMP, ROB;
DENZER, HORST;
MYRDEK, THOMAS y
VAN DER VEEN, REINOUT**

74 Agente/Representante:

MARTÍN BADAJOZ, Irene

ES 2 674 905 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

Líquidos iónicos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a líquidos iónicos nuevos que comprenden grupos poliéter-carboxilato como aniones, grupos alquilamonio como cationes, a un procedimiento de preparación de dichos líquidos iónicos y a su uso en lubricante de alto rendimiento.

10

Estado de la técnica

Se entiende generalmente que los líquidos iónicos son sales orgánicas, o mezclas de sales orgánicas, que tienen puntos de fusión por debajo de 100°C y que son no volátiles, es decir, sin presión de vapor detectable por debajo de la temperatura de su descomposición térmica.

15

El hecho de que los líquidos iónicos solo estén compuestos por cationes y aniones explica sus propiedades distintivas, además, la elección de iones determinará propiedades físicas y químicas tales como estabilidad térmica, punto de fusión, baja presión de vapor, solubilidad, conductividad eléctrica, propiedades como disolvente, electroelasticidad, alta capacidad calorífica y no inflamabilidad.

20

Debido a sus propiedades particulares, los líquidos iónicos están atrayendo la atención en muchos campos, encontrando aplicaciones en materiales electroelásticos, análisis, disolventes, cristales líquidos, almacenamiento de calor o electrolitos.

25

Una de las aplicaciones de los líquidos iónicos es en lubricantes al ser ventajosos en lo que se refiere a varios requisitos de rendimiento.

Las propiedades relevantes para los lubricantes de alto rendimiento son baja viscosidad, alta estabilidad térmica, baja higroscopicidad, baja pérdida por evaporación y un amplio intervalo de líquido entre la temperatura de transición vítrea y la temperatura de descomposición. La alta estabilidad térmica prolonga la vida útil de los lubricantes y reduce la formación de partículas de desecho debido a la descomposición térmica. La baja higroscopicidad reduce los problemas de corrosión. La baja viscosidad es necesaria para obtener buena fluidez y para evitar la tribocorrosión en lubricantes. Los amplios intervalos de líquido y la baja pérdida por evaporación permiten el uso de lubricantes en condiciones de alta temperatura.

30

35

Los líquidos iónicos más comunes comprenden componentes aniónicos tales como haloestannatos, haloaluminatos, hexafluorofosfatos, tetrafluoroboratos combinados con cationes amonio, fosfonio, piridinio o imidazolio sustituidos. El estado de la técnica divulga la aparición de características de rendimiento relevantes en algunas combinaciones específicas.

40

Por ejemplo, el documento US2010/0204074 describe líquidos iónicos, líquidos a temperatura ambiente, en los que puede elegirse el catión entre sales de tetraalquilamonio, sales de benciltrialquilamonio, sales de tetraalquifosfonio y sales de benciltrialquifosfonio, en los que al menos 2 grupos alquilo son 8-10 residuos de carbono, y no todos los residuos de carbono son idénticos. El líquido iónico se usa como disolvente, agente de extracción, catalizador de transferencia de fases y como aditivo de medios de intercambio de calor.

45

Un documento especialmente relevante de la técnica anterior relevante para la presente invención es el documento US2010/0137175. Se describe el uso de un líquido iónico que comprende compuestos de anión éter-carboxilato, en el que los cationes pueden seleccionarse entre iones de metales alcalinos o alcalinotérreos, grupos amonio, oxonio, sulfonio o fosfonio, y los aniones corresponden a un grupo éter-carboxilato con un grupo hidrocarburo que tiene desde 1 a 3 átomos de carbono. Los líquidos iónicos se usan principalmente como disolventes y como agentes de extracción.

50

La presente invención proporciona un líquido iónico nuevo que comprende compuestos de poliéter-carboxilato como aniones y compuestos de alquilamonio como cationes, un procedimiento de preparación de dichos líquidos iónicos y su uso en lubricantes de alto rendimiento, en el que los líquidos iónicos de la invención son líquidos a temperatura ambiente, muestran valores excelentes de higroscopicidad, así como alta estabilidad térmica y valores de viscosidad reducidos.

55

60 **Sumario de la invención**

El primer objeto de la presente invención es un líquido iónico que comprende compuestos de éter-carboxilato como aniones y compuestos de alquilamonio como cationes.

65

Otro objeto de la presente invención es el procedimiento para obtener dichos líquidos iónicos.

El tercer objeto de la presente invención es el uso de dichos líquidos iónicos en lubricantes de alto rendimiento.

Descripción detallada de la invención

Líquido iónico

El principal objeto de la presente invención es un líquido iónico que comprende al menos un compuesto (a)

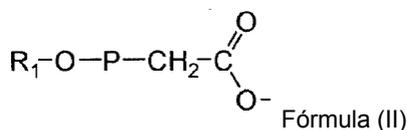
en el que,

el compuesto (a) comprende uno o más productos de fórmula (I)



en la que

el anión Y^- es al menos un anión éter-carboxilato de fórmula (II), o una mezcla del mismo



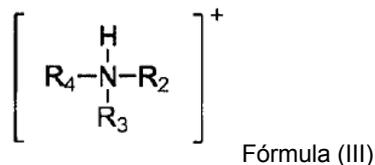
en la que P consiste en n unidades de $-CH_2CH_2O-$ y m unidades de $-CH_2CHRO-$ y/o $-CHRCH_2O-$, en el que n representa un número desde 2 a 8, m representa un número desde 0 a 6, y la suma de n + m representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14; y

en la que

R representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono;

R_1 representa un alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 22 átomos de carbono o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono;

y el catión X^+ comprende al menos un catión alquilamonio de fórmula (III), o una mezcla del mismo



en la que

R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquino lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono;

R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono;

R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquino lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono.

En una realización de la presente invención, el anión Y^- consiste en uno o más compuestos de anión éter-carboxilato de fórmula (II), en la que R_1 representa un alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 22 átomos de carbono o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono; preferiblemente el grupo alquilo o alqueno contiene desde 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente desde 12 a 18 átomos de carbono; n (unidades de $-CH_2CH_2O-$) representa un número dentro del intervalo de desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y m (unidades de $-CH_2CHRO-$ y/o $-CHRCH_2O-$) representa un número dentro del intervalo de desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de n + m representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6.

En una realización de la presente invención, el anión Y^- consiste en uno o más compuestos de anión éter-carboxilato

de fórmula (II), en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 6 a 22 átomos de carbono o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono y hasta 3 dobles enlaces; preferiblemente el grupo alquilo o alqueno contiene desde 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente desde 12 a 18 átomos de carbono; n (unidades de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) representa un número desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y m (unidades de $-\text{CH}_2\text{CHRO}-$ y/o $-\text{CHRCH}_2\text{O}-$) representa un número desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de $n + m$ representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6.

El orden o secuencia de los grupos $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$, $-(\text{CH}_2\text{CHRO})-$ o $-(\text{CHRCH}_2\text{O})-$, en los que R representa un grupo alquilo que contiene de 1 a 2 átomos de carbono, no es crítico para la invención. Por tanto, pueden usarse según la invención tanto aniones éter-carboxilato de la presente invención que comprenden grupos $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ y $-(\text{CH}_2\text{CHRO})-$ o $-(\text{CHRCH}_2\text{O})-$ en bloques separados como aniones éter-carboxilato de la presente invención que comprenden grupos $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})-$ y $-(\text{CH}_2\text{CHRO})-$ o $-(\text{CHRCH}_2\text{O})-$ distribuidos aleatoriamente.

En otra realización de la presente invención, el catión X^+ consiste en uno o más compuestos de catión alquilamonio de fórmula (III), en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono, R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, o un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente desde 10 a 18 átomos de carbono.

En otra realización de la presente invención, el líquido iónico de fórmula (I) comprende preferiblemente un anión éter-carboxilato de fórmula (II) en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, la n en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ representa un número desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y la m en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CHRO}-$ y/o $-\text{CHRCH}_2\text{O}-$ representa un número desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de $n + m$ representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6, y comprende un catión amonio de fórmula (III) en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono, R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo.

En otra realización de la presente invención, el líquido iónico de fórmula (I) comprende preferiblemente un anión éter-carboxilato de fórmula (II) en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente de 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, en el que el alqueno tiene hasta 3 dobles enlaces, la n en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ representa un número desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y la m en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CHRO}-$ y/o $-\text{CHRCH}_2\text{O}-$ representa un número desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de $n + m$ representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6, y comprende un catión amonio de fórmula (III) en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono, R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo.

En otra realización de la presente invención, el líquido iónico de fórmula (I) comprende preferiblemente un anión éter-carboxilato de fórmula (II) en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, la n en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ representa un número en el intervalo de desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y la m en las unidades de $-\text{CH}_2\text{CHRO}-$ y/o $-\text{CHRCH}_2\text{O}-$ representa un número en el intervalo de desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de $n + m$ representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6 y comprende un catión amonio de fórmula (III) en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono, R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono.

En otra realización de la presente invención, el líquido iónico de fórmula (I) comprende preferiblemente un anión éter-carboxilato de fórmula (II) en la que R_1 representa un grupo alquilo lineal o ramificado o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono, preferiblemente que tiene de 8 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente que tiene de 12 a 18 átomos de carbono, en el que el alqueno tiene hasta 3 dobles enlaces, la n

(unidades de $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$) representa un número desde 2 a 8, más preferiblemente desde 2 a 6, y la m (unidades de $-\text{CH}_2\text{CHRO}-$ y/o $-\text{CHRCH}_2\text{O}-$) representa un número desde 0 a 6, preferiblemente desde 0 a 3, más preferiblemente 0, y la suma de $n + m$ representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14, preferiblemente desde 2 a 9, más preferiblemente desde 2 a 6, y comprende un catión amonio de fórmula (III) en la que R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o un grupo alquinilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono, R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo, R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o un grupo alquinilo lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono, preferiblemente de 10 a 18 átomos de carbono.

En una realización, el anión Y^- consiste en al menos uno seleccionado de lauril éter-3-carboxilato, lauril éter-4-carboxilato, lauril éter-5-carboxilato, lauril éter-6-carboxilato y capril éter-6-carboxilato.

En una realización, el catión X^+ consiste en al menos uno seleccionado de dodecildimetilamonio y didodecilmetilamonio.

En una realización, el anión Y^- consiste en al menos uno seleccionado de lauril éter-3-carboxilato, lauril éter-4-carboxilato, lauril éter-5-carboxilato, lauril éter-6-carboxilato, capril éter-6-carboxilato y el catión X^+ consiste en al menos uno seleccionado de dodecildimetilamonio y didodecilmetilamonio.

En otra realización de la invención, el líquido iónico según la invención comprende además al menos un compuesto (b). El compuesto (b) representa una o más impurezas que pueden estar presentes en el líquido iónico. Las impurezas típicas (compuesto (b)) son sustancias sin reaccionar en el procedimiento para obtener el ácido éter-carboxílico como precursor del compuesto de anión éter-carboxilato, tal como éter de alcohol graso y poliglicol no carboximetilado, o subproductos de la misma reacción como glicolato de sodio, diglicolato de sodio, sustancias que tienen una baja presión de vapor, sustancias con alto punto de ebullición, oligómeros y polímeros así como trazas de haluros inorgánicos como cloruro de sodio y trazas de agua.

La presencia de impurezas puede influir en las propiedades de los líquidos iónicos; por tanto, el rendimiento del líquido iónico también puede verse afectado por las impurezas, que en el caso de los líquidos iónicos son todos los compuestos orgánicos no iónicos, las sales inorgánicas y el agua.

El líquido iónico de la presente invención comprende al menos un compuesto (a) y opcionalmente comprende al menos un compuesto (b). El compuesto (b) representa una o más de las impurezas mencionadas anteriormente y puede estar presente en el líquido iónico en una cantidad de menos del 5% en peso basándose en la cantidad total del líquido iónico.

Procedimiento de preparación

El líquido iónico de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento de reacción de una sola etapa haciendo reaccionar un ácido éter-carboxílico como precursor para el anión éter-carboxilato de fórmula (II) y una amina como precursor para el catión alquilamonio de fórmula (III) en presencia de un disolvente, a 30°C. La segunda etapa del procedimiento consiste en la evaporación del disolvente a presión reducida y secado en condiciones de alto vacío a 40°C durante 24 h.

El experto en la técnica conoce cómo obtener un ácido éter-carboxílico como precursor para el componente de anión éter-carboxilato del líquido iónico según la invención. Dicho ácido éter-carboxílico puede obtenerse mediante una reacción de Williamson, es decir, mediante la reacción del alcohol de alquilpolioxietileno correspondiente con un ácido halocarboxílico. Para obtener un ácido éter-carboxílico purificado, puede llevarse a cabo la reacción mediante la reacción del alcohol de alquilpolioxietileno con sodio metálico. El experto en la técnica ya conoce el procedimiento de aislamiento y purificación, y puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante destilación a vacío.

Ejemplos adecuados de ácidos éter-carboxílicos que pueden usarse como precursores para el anión éter-carboxilato de fórmula (II) según la invención son ácidos éter-carboxílicos disponibles comercialmente como AKYPO® RLM 45 CA (ácido lauril éter-6-carboxílico), AKYPO® LF 1 (ácido capril éter-6-carboxílico), AKYPO® RLM 25 (ácido lauril éter-4-carboxílico), AKYPO® RO 20 VG (ácido oleil éter-3-carboxílico), AKYPO® RO 50 VG (ácido oleil éter-6-carboxílico), AKYPO® LF 2 (ácido capril éter-9-carboxílico), AKYPO® LF 4 (mezcla de ácido capril éter-9-carboxílico y ácido hexil éter-4-carboxílico), todos ellos comercializados por KAO Chemicals Europe. Puede llevarse a cabo una etapa de purificación del ácido éter-carboxílico si es necesario debido al contenido en NaCl.

El experto en la técnica conoce cómo obtener la alquilamina como precursor para el catión alquilamonio. Puede obtenerse haciendo reaccionar alcoholes grasos con NH_3 , con alquilaminas (RNH_2) o con dialquilaminas ($\text{RR}'\text{NH}$), conociéndose bien las condiciones adecuadas de presión, temperatura y los catalizadores, tal como se describe en las solicitudes de patente EP-A-0500038 o EP-A-0908444.

Aminas adecuadas como precursor para el catión amonio de fórmula (III) según la invención son dimetiloctilamina,

dimetildecilamina, dimetil-laurilamina, dimetilmiristilamina, dimetilpalmitilamina, dimetilcetilamina, dimetilestearilamina, dimetilbehenilamina, dimetilalquilamina de coco, dimetilalquilamina oleica, dimetilalquilamina de sebo, dimetilalquilamina de sebo total o parcialmente hidrogenado, o mezclas de las mismas. Otras aminas adecuadas son metildiocetilamina, metildidecilamina, metildilaurilamina, metildimiristilamina, metildipalmitilamina, metildicetilamina, metildiesterilamina, metildibehenilamina, metildialquilamina de coco, metildialquilamina oleica, metildialquilamina de sebo, metildialquilamina de sebo total o parcialmente hidrogenado, o mezclas de las mismas.

Ejemplos de aminas disponibles comercialmente son las que corresponden a la referencia comercial FARMIN® DM2098 (N,N-dimetildodecilamina), FARMIN® DM4098 (N,N-dimetiltetradecilamina), FARMIN® DM6098 (N,N-dimetilhexadecilamina), FARMIN® DM8098 (octadecildimetilamina), FARMIN® DM2471 (N,N-dimetilalquilamina), FARMIN® DM-0 (dimetilalquilamina oleica), FARMIN® M2-2095 (didodecilmonometilamina), FARMIN® DM-T (dimetilalquilamina de sebo), FARMIN® DM-TH (dimetilalquilamina de sebo hidrogenado), FARMIN® M-D10 (metildidecilamina), FARMIN® M-2TH (metildialquilamina de sebo hidrogenado), todas ellas comercializadas por KAO Chemicals Europe.

Uso de líquidos iónicos en lubricantes de alto rendimiento

Los líquidos iónicos de la presente invención pueden usarse en lubricantes de alto rendimiento.

El uso de los líquidos iónicos de la presente invención en lubricantes de alto rendimiento puede explicarse debido a sus buenos valores de estabilidad térmica, viscosidad, higroscopicidad e intervalo de líquido (todos los líquidos iónicos de la presente invención son líquidos a temperatura ambiente).

La viscosidad es uno de los parámetros más importantes de los aceites lubricantes. Baja viscosidad significa buena fluidez, pero un lubricante también necesita proporcionar alta capacidad para soportar cargas para permitir condiciones de lubricación hidrodinámicas. Debido a su naturaleza iónica, los líquidos iónicos forman una película de lubricante más estable con mayor capacidad para soportar cargas sobre superficies de metal que los aceites lubricantes parafínicos neutros.

La estabilidad térmica es otro parámetro clave para los lubricantes de alto rendimiento: la mayoría de los lubricantes basados en petróleo se descomponen a temperaturas por encima de 150°C, mientras que los líquidos iónicos de la invención tienen temperaturas de descomposición significativamente mayores de 150°C.

Se conoce la limitación de uso en un lubricante de una sustancia debido al contenido en agua. Los bajos valores de higroscopicidad de los líquidos iónicos de la presente invención reducen los problemas de corrosión asociados a los lubricantes.

Los ejemplos siguientes se facilitan para proporcionar a un experto en la técnica una explicación suficientemente clara y completa de la presente invención, pero no deben considerarse como limitativos de los aspectos esenciales de su objeto, tal como se expone en las partes precedentes de esta descripción.

Ejemplos

Ejemplo 1: Síntesis de lauril éter-5-carboxilato de dodecildimetilamonio:

Síntesis del ácido lauril éter-5-carboxílico:

En primer lugar, se preparó alcohol de dodecanotetraoxietileno. Se disolvieron 0,2 eq de NaOH al 50% en peso en tetraetilenglicol y se calentó a 100°C a la vez que se agitaba. Entonces se añadió 1-bromododecano (0,2 eq) gota a gota en el plazo de 20 minutos. Tras agitar durante la noche se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente y se extrajo 3 veces con hexano.

Se lavó la fase orgánica posteriormente con disolución saturada de cloruro de sodio y se secó durante 2 horas sobre sulfato de sodio. Se retiró el hexano mediante evaporación rotatoria, y se destiló el producto sin procesar a alto vacío (10^{-7} mbar) para purificación.

Entonces se disolvió el alcohol de dodecanotetraoxietileno en xileno y se calentó a 90°C. Se añadió sodio metálico (1 eq) en pequeñas porciones en el plazo de 30 minutos bajo atmósfera de nitrógeno. Se agitó la mezcla a 90°C durante 4 h.

Se añadió monocloroacetato de sodio (SMCA) seco, finamente pulverizado (1 eq) en porciones bajo atmósfera de nitrógeno. Se enfrió la mezcla de reacción a temperatura ambiente, y se añadieron 100 ml de agua y 100 ml de dietil éter.

Se acidificó la mezcla mediante la adición gota a gota de HCl concentrado a un pH<2. Se separaron las fases y se evaporaron los disolventes (xileno y dietil éter) de la fase orgánica. Se disolvió el residuo en 100 ml de n-hexano y se

cristalizó el producto en un refrigerador (4°C). Además, se repitió 5 veces la recristalización en n-hexano. Antes de la última cristalización, se secó la fase orgánica sobre sulfato de sodio y entonces se evaporó el n-hexano a vacío.

Síntesis de dodecildimetilamina:

5 Se alimentaron 600 g de alcohol dodecílico y 3 g (correspondientes al 0,5% en peso basado en el alcohol usado como material de partida) de un catalizador de cobre-níquel en un matraz de cuatro bocas de 1 l. Se purgó el sistema con nitrógeno a la vez que se agitaba y se inició el aumento de temperatura del sistema. Cuando la temperatura del sistema alcanzó los 100°C, se sopló gas hidrógeno en el sistema a una velocidad de flujo de 40 l/h con un caudalímetro y se elevó la temperatura del sistema a una temperatura de reacción de 200°C. A esta temperatura, se inició la introducción de gas dimetilamina y se llevó a cabo una reacción durante 5 horas. Tras la terminación de la reacción, se filtró la mezcla de reacción para retirar el catalizador, proporcionando así N,N-dimetildodecilamina en bruto. Se colocó la N,N-dimetildodecilamina en bruto en un matraz de cuatro bocas de 1 l, seguido por la adición de 3 g de carbono activado y 3 g de Kyoward 600 S (un producto de Kyowa Chemical Industry, componentes principales: el 64,9% de sílice, el 13,5% de magnesita). Se agitó el contenido a 90°C en una atmósfera de nitrógeno durante aproximadamente 2 horas y se filtró para retirar el adsorbente. Se purificó el filtrado mediante destilación (5 Torr) para obtener dodecildimetilamina.

Preparación del líquido iónico:

20 Se disolvieron cantidades equimolares de ácido lauril éter-5-carboxílico y base de amonio (dodecildimetilamina) en etanol y se agitó a temperatura ambiente durante 30 min. Después se evaporó el disolvente a presión reducida. El líquido iónico resultante se secó a alto vacío a 40°C durante al menos 24 h.

25 Ejemplo 2:

Síntesis del ácido lauril éter-3-carboxílico:

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 1 usando dietilenglicol y 1-bromododecano como materiales de partida de la síntesis.

Síntesis de dodecildimetilamina

35 Se preparó la dodecildimetilamina usando el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Preparación del líquido iónico:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

40 Ejemplo 3:

Síntesis del ácido capril éter-6-carboxílico:

45 Se preparó ácido capril éter-6-carboxílico mediante la síntesis de Williamson modificada, que es hoy en día el procedimiento industrial habitual para la síntesis del ácido alquil éter-carboxílico.

50 Se etoxilaron 370 g del alcohol octílico con 630 g de óxido de etileno en presencia de 2 g de NaOH al 50%. Para retirar los subproductos carboximetilados más difíciles de eliminar, se realizó una destilación a alto vacío. Se trataron los 820 g de etoxilato con SMCA, 370 g en presencia de 130 g de NaOH sólido. Para la separación de los subproductos solubles en agua: se añadieron agua, HCl y algo de NaCl al producto en bruto y se calentó la mezcla dando como resultado una buena separación del ácido alquil éter-carboxílico (fase superior) de la fase acuosa. Para la retirada del NaCl del ácido capril éter-6-carboxílico, se desalaron estos ácidos éter-carboxílicos mediante la retirada de agua a vacío y la retirada del NaCl precipitado mediante centrifugación seguido por una etapa de decantación.

Síntesis de didodecilmetilamina

55 Se alimentaron 600 g de alcohol dodecílico y 3 g (correspondientes al 0,5% en peso basado en el alcohol usado como material de partida) de un catalizador de cobre-níquel en un matraz de cuatro bocas de 1 l. Se purgó el sistema con nitrógeno a la vez que se agitaba y se inició el aumento de la temperatura del sistema para el calentamiento. Cuando la temperatura del sistema alcanzó los 100°C, se sopló gas hidrógeno en el sistema a una velocidad de flujo de 40 l/h con un caudalímetro y se elevó la temperatura del sistema a 200°C. A esta temperatura, se inició la introducción de gas metilamina y se llevó a cabo la reacción durante 7 horas. Tras la terminación de la reacción, se filtró el resultante de la reacción para retirar el catalizador, proporcionando así N-metildodecilamina en bruto. Se colocaron 200 g de la N-metildodecilamina en bruto en un matraz Hertz de 500 ml. Usando el otro matraz, se pesó KOH para que fuera el 0,2%, el 0,5% o el 1,0% en comparación con la N-metildodecilamina en

bruto y se disolvió mediante 1 g de agua desionizada. Se colocó la disolución de NaOH en el matraz Hertz mencionado anteriormente. Tras montar un aparato para destilación (destilación capilar), se llevó a cabo una mezcla en el matraz Hertz mediante burbujeo con gas nitrógeno a presión atmosférica a una temperatura de 200°C durante 2 horas. Y entonces se redujo la presión en el matraz Hertz a de 5 a 10 Torr, y se calentó la mezcla en el matraz Hertz a 250°C. Además, se destiló la mezcla y se separó a dicha temperatura durante 5 horas para obtener N-metildidodecilamina.

Preparación del líquido iónico:

10 Mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Ejemplo 4:

Síntesis del ácido lauril éter-4-carboxílico:

15 Se etoxilaron 655 g del alcohol laurílico con 340 g de óxido de etileno en presencia de 2 g de NaOH al 50%. Para retirar los subproductos carboximetilados más difíciles de eliminar, se realizó una destilación a alto vacío. Se trataron los 830 g de etoxilato con SMCA, 460 g en presencia de 170 g de NaOH sólido. Para la separación de los subproductos solubles en agua: se añadieron agua, HCl y algo de NaCl al producto en bruto y se calentó la mezcla dando como resultado una buena separación del ácido alquil éter-carboxílico (fase superior) de la fase acuosa. Para la retirada del NaCl del ácido lauril éter-4-carboxílico, se desalaron estos ácidos éter-carboxílicos mediante la retirada de agua a vacío y la retirada del NaCl precipitado mediante centrifugación seguido por una etapa de decantación.

25 Síntesis de didodecilmetilamina

Mismo procedimiento que en el ejemplo 3.

Preparación del líquido iónico:

30 Mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

Ejemplo 5:

35 Síntesis del ácido lauril éter-6-carboxílico:

40 Se etoxilaron 490 g del alcohol laurílico con 510 g de óxido de etileno en presencia de 2 g de NaOH al 50%. Se trataron los 810 g de etoxilato con SMCA, 340 g en presencia de 125 g de NaOH sólido. Para la separación de los subproductos solubles en agua: se añadieron agua, HCl y algo de NaCl al producto en bruto y se calentó la mezcla dando como resultado una buena separación del ácido alquil éter-carboxílico (fase superior) de la fase acuosa. Para la retirada del NaCl del ácido lauril éter-6-carboxílico, se desalaron estos ácidos éter-carboxílicos mediante la retirada de agua a vacío y la retirada del NaCl precipitado mediante centrifugación seguido por una etapa de decantación.

45 Síntesis de didodecilmetilamina

Mismo procedimiento que en el ejemplo 3.

Preparación del líquido iónico:

50 Mismo procedimiento que en el ejemplo 1.

La tabla 1 resume todos los líquidos iónicos sintetizados:

Ejemplo	Líquido iónico	Precursor del anión éter-carboxilato (II)	Precursor del catión amonio (III)
1	Lauril éter-5-carboxilato de dodecildimetilamonio	Ácido lauril éter-5-carboxílico	Dodecildimetilamina
2	Lauril éter-3-carboxilato de dodecildimetilamonio	Ácido lauril éter-3-carboxílico	Dodecildimetilamina
3	Capril éter-6-carboxilato de didodecilmetilamonio	Ácido capril éter-6-carboxílico	Didodecildimetilamina
4	Lauril éter-4-	Ácido lauril éter-4-carboxílico	Didodecildimetilamina

	carboxilato de didodecilmetilamonio		
5	Lauril éter-6-carboxilato de didodecilmetilamonio	Ácido lauril éter-6-carboxílico	Didodecildimetilamina

Propiedades relevantes para lubricantes de alto rendimiento: se determinaron el intervalo de líquido, la estabilidad térmica, la viscosidad, la higroscopicidad y la pérdida por evaporación para los líquidos iónicos preparados en los ejemplos 1 a 5.

5

La tabla 2 resume los resultados obtenidos para los líquidos iónicos de los ejemplos 1 a 5:

Tabla 2

Tipo de lubricante	Intervalo de líquido	Estabilidad térmica	Viscosidad (mPa/s)	Higroscopicidad	Pérdida por evaporación
Lauril éter-5-carboxilato de dodecildimetilamonio	T _g : -41,8°C T _{desc} : 250°C ΔT: 291,8°C	T _{desc} : 250°C	20°C: 100 40°C: 40 80°C: 10	1,6% de agua tras 48 h	0% en peso de pérdida
Lauril éter-3-carboxilato de dodecildimetilamonio	T _g : -37,5°C T _{desc} : 230°C ΔT: 267,5°C	T _{desc} : 230°C	20°C: 100 40°C: 40 80°C: 10	5,1% de agua tras 48 h	0% en peso de pérdida
Capril éter-6-carboxilato de didodecilmetilamonio	T _{desc} : 285°C	T _{desc} : 285°C	20°C: 80 80°C: 10	5,5% de agua tras 48 h	0% en peso de pérdida
Lauril éter-4-carboxilato de didodecilmetilamonio	T _{desc} : 295°C	T _{desc} : 295°C	20°C: 110 80°C: 20	1,6% de agua tras 48 h	0% en peso de pérdida
Lauril éter-6-carboxilato de didodecilmetilamonio	T _{desc} : 295°C	T _{desc} : 295°C	20°C: 110 80°C: 20	1,6% de agua tras 48 h	0% en peso de pérdida

10

La temperatura de transición vítrea (T_g) se mide según la norma ISO-11357-2 mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

15

La temperatura de descomposición (T_{desc}) se mide según la norma ISO-11358 mediante análisis termogravimétrico (TGA).

La viscosidad se mide según la norma ISO 3210/DIN 53018 mediante el uso de un reómetro rotatorio con un sistema de cono/placa.

20

La higroscopicidad se mide mediante un método gravimétrico en % de absorción de agua a 20°C en el plazo de 48 h.

La pérdida por evaporación se mide según la norma ASTM D5800, durante 1 h a 250°C.

25

Los resultados del rendimiento de lubricación de los líquidos iónicos de los ejemplos 1 y 5 se describen en la tabla 3.

Tabla 3

Tipo de lubricante	Reducción de fricción durante el roscado (N · cm)
Lauril éter-5-carboxilato de dodecildimetilamonio	105
Lauril éter-6-carboxilato de didodecilmetilamonio	104

30

Se mide el rendimiento de lubricación según el ensayo de torsión por golpeo: norma ASTM D5619 (2011). Se lleva a cabo el ensayo imitando un procedimiento de rosca cortante, se mide el par de torsión como una función de la profundidad de rosca respectiva en una barra de ensayo (hecha de aluminio 3.4365). Los resultados se expresan mediante el par de torsión medio (promedio aritmético de los valores de par de torsión por golpeo a través de la profundidad del orificio).

35

Los resultados mostrados en la reducción de fricción durante el roscado de los líquidos iónicos son mejores que los resultados mostrados en lubricantes convencionales tales como aceite mineral refinado y trioleato de TMP.

40

A partir de estos resultados puede observarse que los líquidos iónicos de la presente invención reúnen los requisitos necesarios para un buen rendimiento en un lubricante de alto rendimiento.

REIVINDICACIONES

1. Líquido iónico que comprende:

5 al menos un compuesto (a)

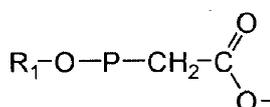
en el que

10 el compuesto (a) comprende uno o más productos de fórmula (I)



en la que

15 el anión Y^- es un anión éter-carboxilato o una mezcla del mismo de fórmula (II)



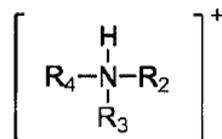
20 en la que P consiste en n unidades de $-CH_2CH_2O-$ y m unidades de $-CH_2CHRO-$ o $-CHRCH_2O-$ en el que n representa un número desde 2 a 8, m representa un número desde 0 a 6, y la suma de n+m representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 14; y

en la que

25 R representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 2 átomos de carbono;

R_1 representa un alquilo lineal o ramificado que tiene desde 6 a 22 átomos de carbono o un grupo alqueno lineal que tiene de 6 a 22 átomos de carbono;

30 y el catión X^+ es un catión alquilamonio o una mezcla del mismo de fórmula (III)



Fórmula (III)

en la que

35 R_2 representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alqueno lineal o un grupo alquino lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono,

40 R_3 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono,

R_4 representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, o un grupo alquilo lineal o ramificado, o un grupo alqueno lineal o un grupo alquino lineal que tiene de 6 a 24 átomos de carbono.

45 2. Líquido iónico según la reivindicación 1, caracterizado porque el anión Y^- es un anión éter-carboxilato de fórmula (II), en la que el alqueno tiene hasta 3 dobles enlaces.

3. Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que R_1 tiene de 8 a 18 átomos de carbono.

50 4. Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que P consiste en n unidades de $-CH_2CH_2O-$ y m unidades de $-CH_2CHRO-$ o $-CHRCH_2O-$, en el que n representa un número desde 2 a 6, m representa un número desde 0 a 3, y la suma de n+m representa el grado de alcoxilación promedio que corresponde a un número desde 2 a 9.

55 5. Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catión X^+ es un

catión alquilamonio de fórmula (III), en la que

R₂ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o un grupo alquinilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono,

5

R₃ representa un grupo metilo,

R₄ representa un grupo metilo.

10 6. Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el catión X⁺ es un catión alquilamonio de fórmula (III), en la que

R₂ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o un grupo alquinilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono,

15

R₃ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, preferiblemente un grupo metilo,

20

R₄ representa un grupo alquilo lineal o ramificado, un grupo alquenilo lineal o un grupo alquinilo lineal que tiene de 10 a 18 átomos de carbono.

7. Líquido iónico según la reivindicación 1, en el que el anión Y⁻ es al menos uno seleccionado de lauril éter-3-carboxilato, lauril éter-4-carboxilato, lauril éter-5-carboxilato, lauril éter-6-carboxilato y capril éter-6-carboxilato.

25

8. Líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catión X⁺ es al menos uno seleccionado de dodecilmetilamonio y didodecilmetilamonio.

30

9. Procedimiento para preparar el líquido iónico de fórmula (I) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el líquido iónico de fórmula (I) se prepara mediante un procedimiento de reacción de una sola etapa haciendo reaccionar un ácido éter-carboxílico como precursor para el anión éter-carboxilato de fórmula (II) y una alquilamina como precursor para el catión alquilamonio de fórmula (III) en presencia de un disolvente, seguido por la evaporación del disolvente a presión reducida y secado en condiciones de alto vacío.

35

10. Uso de un líquido iónico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en un lubricante.