(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 722 401**

(51) Int. Cl.:

C10M 105/36 (2006.01)
C10M 129/72 (2006.01)
C10N 30/06 (2006.01)
C10N 40/02 (2006.01)
C10N 40/04 (2006.01)
C10N 40/25 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.05.2014** **PCT/EP2014/059338**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.11.2014** **WO14184068**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014** **E 14721890 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 2997117**

(54) Título: **Uso de un éster**

(30) Prioridad:

14.05.2013 EP 13167627
22.08.2013 EP 13181269

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.08.2019

(73) Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

(72) Inventor/es:

SCHERER, MARKUS;
GOYAL, ARJUN;
ECORMIER, MURIEL y
BREITSCHEIDEL, BORIS

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 722 401 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 un éster

La presente invención reivindicada está dirigida a un uso para reducir el coeficiente de fricción de una composición de aceite lubricante en la lubricación de un dispositivo mecánico.

Las composiciones de aceite lubricante disponibles comercialmente se producen a partir de una multitud de diferentes componentes naturales o sintéticos. Para mejorar las propiedades requeridas, según el campo de uso, por lo general se añaden aditivos adicionales. Los aceites base a menudo consisten en aceites minerales, aceites minerales altamente refinados, aceites minerales alquilados, poli-alfa-olefinas (PAO), polialquilenglicoles, ésteres de fosfato, aceites de silicona, diésteres y ésteres de alcoholes polihídricos.

Los diferentes lubricantes, tales como aceite de motor, aceite de turbina, fluido hidráulico, aceite de transmisión, aceite del compresor y similares, deben satisfacer criterios extremadamente altos, tal como alto índice de viscosidad, buen rendimiento del lubricante, alta estabilidad a la oxidación, buena estabilidad térmica o propiedades comparables.

Las formulaciones de aceite lubricante de alto rendimiento que se usan como aceites de transmisión, industriales o de motor son aceites con un perfil de rendimiento especial con respecto a la estabilidad al cizallamiento, la viscosidad a baja temperatura, la larga vida útil, la pérdida de evaporación, la eficiencia del combustible, la compatibilidad de sellado y protección al desgaste. Tales aceites se están formulando actualmente preferentemente con aceites minerales de PAO (especialmente PAO 6) o del grupo I, II o del grupo III como líquidos portadores, y con polímeros específicos (poliisobutilenos = PIB, copolímeros de olefinas = copolímeros de etileno/propileno = OCP, poli(alquil metacrilatos) = PMA) como espesantes o mejoradores del índice de viscosidad, además de los componentes aditivos habituales. Junto con los PAO, por lo general se usan ésteres de baja viscosidad, por ejemplo, DIDA (adipato de diisodecilo), DITA (adipato de diisotridecilo) o TMTC (caprilato de trimetilolpropano), especialmente como solubilizantes para tipos de aditivos polares y para optimizar las compatibilidades de sellado.

Los ésteres se usan como cosolvente, especialmente en aceite de motor, aceite de turbina, fluido hidráulico, aceite de transmisión, aceite del compresor, pero también se usan ésteres como aceites base, en los que son el componente principal.

El documento EP 0 767 236 A1 divulga una composición de aceite lubricante para engranajes. La composición contiene más del 20% en volumen de una polialfaolefina hidrogenada, y menos del 80% en volumen de aceite mineral o aceite de éster sintético o una combinación de los mismos. Los ejemplos contienen un 10% en volumen de bis(tridecil)-adipato.

El documento WO 98/04658 A1 divulga aceites de base para aceites sintéticos para engranajes para uso en lubricantes para engranajes de ejes de servicio pesado y mediano y aplicación de fluido de transmisión. El lubricante divulgado allí contiene del 1% al 20% en peso de un éster. El éster incluye diésteres de adipatos C_{8-13}, en particular adipato de diisodecilo.

La Patente de los Estados Unidos 4,370,247 divulga un lubricante de engranajes o ejes que contiene 25 a 60% en masa de al menos un éster alquílico di-C_{8-12} de un ácido dicarboxílico. Se informa que todo el lubricante divulgado allí disminuye la pérdida de potencia debido a la fricción, por lo tanto, conserva el consumo de combustible.

El documento CA 2 637 401 divulga una variedad de diésteres derivados de un ácido dicarboxílico que tiene 2 a 36 átomos de carbono y un alcohol ramificado que tiene 4 a 40 átomos de carbono. Los lubricantes pueden contener 0,1 a 100% en peso, o 5 a 99% en peso de los diésteres.

El documento WO 2011/34829 A1 divulga un método de lubricación un diferencial de deslizamiento limitado que comprende suministrar al diferencial de deslizamiento limitado una composición lubricante que comprende diéster C_{4-30} de ácido adípico.

El documento US 2010/0261628 A1 divulga un procedimiento para mejorar la estabilidad a la oxidación de los lubricantes.

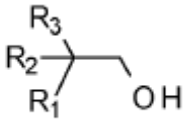
Aunque diferentes lubricantes, tales como aceite de motor, aceite de turbina, fluido hidráulico, aceite de transmisión, aceite de compresor y similares, satisfacen criterios extremadamente altos tales como alto índice de viscosidad, buen rendimiento del lubricante, alta estabilidad a la oxidación y buena estabilidad térmica, todavía existe la necesidad de reducir la cantidad de energía consumida en el funcionamiento de los dispositivos mecánicos.

De este modo, un objeto de la presente invención reivindicada es proporcionar un método que permita operar dispositivos mecánicos con un menor consumo de energía.

El objeto se cumplió con un uso según la reivindicación 1. La invención se establece en el conjunto de reivindicaciones adjuntas. El éster de ácido carboxílico útil en la práctica de la invención se puede obtener haciendo reaccionar una mezcla que comprende

a) al menos un ácido dicarboxílico, opcionalmente en forma de su anhídrido, y

b1) al menos un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,



I,

en la que R^1 es pentilo, R^2 es H y R^3 es propilo.

El término composición de aceite lubricante, en el sentido de la presente invención reivindicada, significa una sustancia capaz de reducir la fricción entre superficies en movimiento.

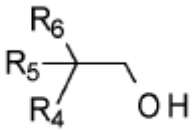
Las propiedades de modificación de la fricción se determinan midiendo el coeficiente de fricción a un coeficiente de deslizamiento-rodadura (SRR) del 25% usando mediciones en una máquina de mini tracción (MTM) a 70 °C y 1 GPa. Reducción del coeficiente de fricción significa en el sentido de la presente invención reivindicada que el coeficiente de fricción de una composición de aceite lubricante que comprende un éster de ácido carboxílico como se define anteriormente es más bajo que el coeficiente de fricción de una composición de aceite lubricante que no contiene dicho éster de ácido carboxílico.

Un dispositivo mecánico en el sentido de la presente invención reivindicada es un mecanismo que consiste en un dispositivo que funciona sobre principios mecánicos.

El ácido dicarboxílico alifático es ácido adípico.

Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar ya sea en forma pura o en forma de mezclas con ácidos monocarboxílicos. En lugar de los ácidos dicarboxílicos, también se pueden usar sus anhídridos. Los ácidos monocarboxílicos representativos incluyen ácido n-butanoico, ácido n-pentanoico, ácido n-hexanoico, ácido n-heptanoico, ácido n-octanoico, ácido n-nonanoico, ácido n-decanoico, ácido isobutanoico, ácido isopentanoico, ácido isohexanoico, ácido isoheptanoico, ácido isooctanoico, ácido 2-etilhexanoico, ácido isononanoico, ácido 3,5,5-trimetilhexanoico y ácido isodecanoico.

Preferiblemente, la mezcla comprende además un monoalcohol b2) que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



II,

en la que

R_4 se selecciona del grupo que consiste en pentilo, isopentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetil-propilo,

R_5 es H o metilo y

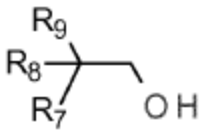
R_6 se selecciona del grupo que consiste en etilo, propilo e isopropilo,

por lo que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tienen una estructura diferente.

Preferiblemente, el monoalcohol b2) se selecciona del grupo que consiste en 2-propil-4-metilhexanol, 2-propil-5-metil-hexanol, 2-isopropil-4-metil-hexanol, 2-isopropil-5-metilhexanol, 2-propil-4,4-dimetilpentanol, 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol, 2-etil-2,5-dimetilhexanol y 2-isopropil-heptanol. Más preferiblemente, el monoalcohol b2) es 2-propil-4-metil-hexanol.

Preferiblemente, la proporción en peso de monoalcohol b1) a monoalcohol b2) está en el intervalo de 5:1 a 95:1, más preferiblemente en el intervalo de 6:1 a 50:1, incluso más preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 40:1, más preferiblemente en el intervalo de 20: 1 a 35:1.

Preferiblemente, la mezcla comprende además un monoalcohol b3) que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general III,



III,

en la que

R_7 se selecciona del grupo que consiste en pentilo, isopentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetil-propilo,

R_8 es H o metilo,

R_9 se selecciona del grupo que consiste en etilo, propilo e isopropilo.

Preferiblemente, el monoalcohol b3) tiene una estructura diferente a partir tanto del monoalcohol b1) como del monoalcohol b2). Preferiblemente, el monoalcohol b3) se selecciona del grupo que consiste en 2-propil-5-metil-hexanol, 2-isopropil-4- metil-hexanol, 2-isopropil-5-metil-hexanol, 2-propil-4,4-dimetilpentanol, 2-etil-2,4-dimetilhexanol, 2-etil-2-metil-heptanol, 2-etil-2,5-dimetilhexanol y 2-isopropil-heptanol. Más preferiblemente, el monoalcohol b3) es el 2-propil-5-metil-hexanol.

Preferiblemente, la mezcla comprende 80 a 95% en peso de 2-n-propil-heptanol como componente b1), 1,0 a 10% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol como componente b2), 1,0 a 10% en peso de 2-propil-5-metil-hexanol como componente b3) y 0,1 a 2,0% en peso de 2-isopropil-heptanol, por lo que el peso de cada componente se relaciona con el peso total de los monoalcoholes. Más preferiblemente, la mezcla comprende 91,0 a 95,0% en peso de 2-n-propil-heptanol como componente b1), 2,0 a 5,0% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol como componente b2), 3,0 a 5,0% en peso de 2-propil-5-metilhexanol como componente b3) y 0,1 a 0,8% en peso de 2-isopropil-heptanol, por lo que el peso de cada componente se relaciona con el peso total de los monoalcoholes.

Preferiblemente, el monoalcohol b1) está presente en una relación molar en el intervalo de 2,05:1 a 3,0: 1 en relación con el ácido a), más preferiblemente en el intervalo de 2,1:1 a 2,5:1.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante comprende ≥ 1% a ≤ 10% en peso o ≥ 1% a ≤ 40% en peso o ≥ 20% a ≤ 100% en peso,

más preferiblemente ≥ 1% a ≤ 5% en peso o ≥ 1% a ≤ 35% en peso o ≥ 25% a ≤ 100% en peso, más preferiblemente ≥ 1% a ≤ 2% en peso o ≥ 2% a ≤ 30% en peso o ≥ 30% a ≤ 100% en peso de al menos un éster de ácido carboxílico como se define anteriormente, en relación con la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Preferiblemente, la composición de aceite lubricante comprende además aceites de base adicionales seleccionadas del grupo que consiste en aceites minerales (aceites Gr I, II o III), polialfaolefinas, olefinas polimerizadas e interpolimerizadas, alquilnaftalenos, polímeros de óxido de alquileno, aceites de silicona, ésteres de fosfato y ésteres de ácido carboxílico. Preferiblemente, el aceite lubricante comprende ≥ 50% a ≤ 99% en peso o ≥ 80% a ≤ 99% en peso o ≥ 90% a ≤ 99% en peso de aceites de base, en relación con la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

Las definiciones de los aceites de base en esta invención son las mismas que se encuentran en the American Petroleum Institute (API) publication "Engine Oil Licensing and Certification System", Industry Services Department, Fourteenth Edition, December 1996, Addendum 1, December 1998. Dicha publicación clasifica los aceites de base de la siguiente manera:

a) Los aceites de base del Grupo I contienen menos del 90 por ciento de saturaciones y/o más del 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menos de 120 usando los métodos de prueba especificados en la siguiente tabla

b) Los aceites de base del Grupo II contienen saturaciones mayores o iguales al 90 por ciento y menores o iguales al 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 80 y menor a 120 usando los métodos de prueba especificados en la siguiente tabla

c) Los aceites de base del Grupo III contienen saturaciones mayores o iguales al 90 por ciento y menores o iguales al 0,03 por ciento de azufre y tienen un índice de viscosidad mayor o igual a 120 usando los métodos de prueba especificados en la siguiente tabla.

Métodos analíticos para los aceites de base

Propiedad	Método de prueba
Saturados	ASTM D 2007
Índice de viscosidad	ASTM D 2270
Azufre	ASTM D 2622
	ASTM D 4294
	ASTM D 4927
	ASTM D 3120

Los fluidos sintéticos de menor viscosidad apropiados para la presente invención reivindicada incluyen las polialfaolefinas (PAO) y los aceites sintéticos del hidrocraqueo o hidroisomerización de las fracciones de alto punto de ebullición de Fischer Tropsch, incluidas las ceras. Ambos son stocks compuestos por saturados con bajos niveles de impurezas compatibles con su origen sintético. Las ceras hidroisomerizadas Fischer Tropsch son aceites de base altamente apropiados, que comprenden componentes saturados de carácter isoparafínico (resultantes de la isomerización de las n-parafinas predominantemente de las ceras Fischer Tropsch) que proporcionan una buena combinación de alto índice de viscosidad y bajo punto de fluidez. Los procesos para la hidroisomerización de ceras Fischer Tropsch se divulgan en las Patentes de los Estados Unidos 5,362,378; 5,565,086; 5,246,566 y 5,135,638, también en los documentos EP 710710, EP 321302 y EP 321304.

Las polialfaolefinas apropiadas para la presente invención reivindicada, ya sea como fluidos de viscosidad más baja o de alta viscosidad que dependen de sus propiedades específicas, incluyen materiales de PAO conocidos que por lo general comprenden polímeros hidrogenados de peso molecular relativamente bajo u oligómeros de alfaolefinas que incluyen pero no se limitan a alfaolefinas C_2 a aproximadamente C_{32}, siendo preferidas las alfaolefinas C_8 a aproximadamente C_{16}, tales como 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares. Las polialfaolefinas preferidas son poli-1-octeno, poli-1-deceno y poli-1-dodeceno, aunque los dímeros de olefinas superiores en el intervalo de C_{14} a C_{18} proporcionan aceites de base de baja viscosidad.

Los fluidos de PAO de baja viscosidad apropiados para la presente invención reivindicada, se pueden preparar convenientemente mediante la polimerización de una alfaolefina en presencia de un catalizador de polimerización tal como los catalizadores de Friedel-Crafts que incluyen, por ejemplo, tricloruro de aluminio, trifluoruro de boro o complejos de trifluoruro de boro con agua, alcoholes tales como etanol, propanol o butanol, ácidos carboxílicos o ésteres tales como acetato de etilo o propionato de etilo. Por ejemplo, los métodos descritos por las Patentes de los Estados Unidos 4,149,178 o 3,382,291 se pueden usar en este documento convenientemente. Otras descripciones de la síntesis de PAO se encuentran en las siguientes patentes de los Estados Unidos: 3,742,082 (Brennan); 3,769,363 (Brennan); 3,876,720 (Heilman); 4,239,930 (Allphin); 4,367,352 (Watts); 4,413,156 (Watts); 4,434,408 (Larkin); 4,910,355 (Shubkin); 4,956,122 (Watts); y 5,068,487 (Theriot).

Los aceites lubricantes sintéticos incluyen aceites hidrocarburos y aceites hidrocarburos sustituidos con halo tales como olefinas polimerizadas e interpolimerizadas (por ejemplo, polibutilenos, polipropilenos, copolímeros de propileno-isobutileno, polibutilenos clorados, poli(1-hexenos), poli(1-octenos), poli(1-decenos)); alquilbencenos (por ejemplo, dodecilbencenos, tetradecilbencenos, dinonilbencenos, di(2-etilhexil)bencenos); polifenilos (por ejemplo, bifenilos, terfenilos, polifenoles alquilados); y difenil éteres alquilados y difenil sulfuros alquilados y derivados, análogos y homólogos de los mismos.

Otros ésteres de ácido carboxílico apropiados para la presente invención reivindicada incluyen los ésteres de ácidos mono y polibásicos con monoalcanoles (ésteres simples) o con mezclas de mono y polialcanoles (ésteres complejos), y los ésteres de poliol de ácidos monocarboxílicos (ésteres simples), o mezclas de ácidos mono y policarboxílicos (ésteres complejos). Los ésteres del tipo mono/polibásico incluyen, por ejemplo, los ésteres de ácidos monocarboxílicos tales como ácido heptanoico y ácidos dicarboxílicos tales como ácido ftálico, ácido succínico, ácido alquil succínico, ácido alquenil succínico, ácido maleico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido fumárico, ácido adípico, dímero del ácido linoleico, ácido malónico, ácido alquil malónico, ácido alquenil malónico, etc., con una variedad de alcoholes tales como alcohol butílico, alcohol hexílico, alcohol dodecílico, alcohol 2-etilhexílico o mezclas de los mismos con polialcanoles, etc. Los ejemplos específicos de estos tipos de ésteres se incluyen nonil heptanoato, adipato de dibutilo, sebacato de di (2-etilhexilo), fumarato de di-n-hexilo, dioctilo sebacatodiisooctilo azelato, azelato de diisodecilo, ftalato de dioctilo, ftalato de didecilo, sebacato de dieicosilo, adipato de dibutilo-TMP, etc.

También son apropiados para la presente invención reivindicada los ésteres, tales como los obtenidos por reacción de uno o más alcoholes polihídricos, preferiblemente los polioles impedidos tales como los polioles de neopentilo, por ejemplo, neopentilglicol, trimetilol etano, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, trimetilolpropano, trimetilol butano,

pentaeritritol y dipentaeritritol con ácidos monocarboxílicos que contienen al menos 4 carbonos, normalmente los ácidos C_5 a C_{30}, tal como los ácidos grasos saturados de cadena lineal incluyendo ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido aráquico y ácido behénico, o los correspondientes ácidos grasos de cadena ramificada o ácidos grasos insaturados tales como ácido oleico, o mezclas de los mismos, con ácidos policarboxílicos.

Los polímeros e interpolímeros de óxido de alquileno y derivados de los mismos donde los grupos hidroxilo terminales se han modificado por esterificación, eterificación, etc., constituyen otra clase de aceites lubricantes sintéticos conocidos. Estos están ejemplificados por polímeros de polioxialquileno preparados por polimerización de óxido de etileno u óxido de propileno, y los éteres de alquilo y arilo de polímeros de polioxialquileno (por ejemplo, metil-poliisopropilenglicol éter que tiene un peso molecular de 1000 o difenil éter de polietilenglicol que tiene un peso molecular de 1000 a 1500); y ésteres mono y policarboxílicos de los mismos, por ejemplo, los ésteres de ácido acético, los ésteres mixtos de ácidos grasos C_3-C_8 y el diéster de ácido oxo C_{13} de tetraetilenglicol.

Los aceites basados en silicio, tales como los aceites de polialquilo, poliarilo, polialcoxi o poliariloxisilicona y aceites de silicato comprenden otra clase útil de lubricantes sintéticos; tales aceites incluyen silicato de tetraetilo, silicato de tetraisopropilo, silicato de tetra-(2-etilhexilo), silicato de tetra-(4-metil-2-etilhexilo), silicato de tetra-(p-tert-butil-fenilo), disiloxano hexa-(4-metil-2-etilhexil), poli(metil)siloxanos y poli(metilfenil)siloxanos. Otros aceites lubricantes sintéticos incluyen ésteres líquidos de ácidos que contienen fósforo (por ejemplo, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, éster dietílico del ácido decilfosfónico) y tetrahidrofuranos poliméricos.

La composición de aceite lubricante de la invención opcionalmente incluye además al menos un otro aditivo de rendimiento. Los otros aditivos de rendimiento incluyen dispersantes, desactivadores de metales, detergentes, modificadores de la viscosidad, agentes de presión extrema (por lo general que contienen boro y/o azufre y/o fósforo), agentes antidesgaste, antioxidantes (tales como fenoles impedidos, antioxidantes amínicos o compuestos de molibdeno), inhibidores de la corrosión, inhibidores de espuma, desemulsionantes, depresores del punto de fluidez, agentes de hinchamiento de sellos, modificadores de fricción y mezclas de los mismos.

La cantidad total combinada de los otros aditivos de rendimiento (excluyendo los modificadores de viscosidad) presentes en una base libre de aceite puede incluir intervalos de 0 % en peso a 25 % en peso, o 0,01 % en peso a 20 % en peso, o 0,1 % en peso a 15 % en peso o 0,5 % en peso a 10 % en peso, o 1 a 5 % en peso de la composición.

Aunque uno o más de los otros aditivos de rendimiento pueden estar presentes, es común que los otros aditivos de rendimiento estén presentes en cantidades diferentes entre sí.

En una realización, la composición lubricante incluye además uno o más modificadores de la viscosidad.

Cuando está presente, el modificador de viscosidad puede estar presente en una cantidad del 0,5 % en peso a 70 % en peso, 1 % en peso a 60 % en peso, o 5 % en peso a 50 % en peso, o 10 % en peso a 50 % en peso de la composición lubricante.

Los modificadores de la viscosidad incluyen (a) polimetacrilatos, (b) copolímeros esterificados de (i) un monómero vinil aromático y (ii) un ácido carboxílico insaturado, anhídrido, o derivados del mismo, (c) interpolímeros esterificados de (i) una alfaolefina; y (ii) un ácido carboxílico insaturado, anhídrido, o derivados del mismo, o (d) copolímeros hidrogenados de estireno-butadieno, (e) copolímeros de etileno-propileno, (f) poliisobutenos, (g) polímeros de estireno-isopreno hidrogenados, (h) polímeros de isopreno hidrogenados, o (i) mezclas de los mismos.

En una realización, el modificador de la viscosidad incluye (a) un polimetacrilato, (b) un copolímero esterificado de (i) un monómero vinil aromático; y (ii) un ácido carboxílico insaturado, anhídrido, o derivados del mismo, (c) un interpolímero esterificado de (i) una alfa-olefina; y (ii) un ácido carboxílico insaturado, anhídrido, o derivados del mismo, o (d) mezclas de los mismos.

Los agentes de presión extrema incluyen compuestos que contienen boro y/o azufre y/o fósforo.

El agente de presión extrema puede estar presente en la composición lubricante al 0% en peso al 20% en peso, o al 0,05% en peso al 10% en peso, o al 0,1% en peso al 8% en peso de la composición lubricante.

En una realización, el agente de presión extrema es un compuesto que contiene azufre. En una realización, el compuesto que contiene azufre puede ser una olefina sulfurada, un polisulfuro o mezclas de los mismos. Los ejemplos de la olefina sulfurada incluyen una olefina sulfurada derivada de propileno, isobutileno, penteno; un sulfuro orgánico y/o polisulfuro que incluye sulfuro de bencilo; disulfuro de bis-(clorobencilo); tetrasulfuro de dibutilo; polisulfuro de butilo di-terciario; y éster metílico sulfurado de ácido oleico, un alquilfenol sulfurado, un dipenteno sulfurado, un terpeno sulfurado, un aducto de Diels-Alder sulfurado, un ditiocarbamato de alquilsulfenil N'N-dialquilo; o mezclas de los mismos.

En una realización, la olefina sulfurada incluye una olefina sulfurada derivada de propileno, isobutileno, penteno o mezclas de los mismos.

En una realización, el compuesto que contiene azufre del agente de presión extrema incluye un dimercaptotiadiazol o derivado, o mezclas de los mismos. Los ejemplos de dimercaptotiadiazol incluyen compuestos tal como 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol o un 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo, u oligómeros del mismo. Los oligómeros de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo se forman por lo general formando un enlace azufre-azufre entre unidades de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para formar derivados u oligómeros de dos o más de dichas unidades de tiadiazol. Compuestos derivados de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol apropiados incluyen, por ejemplo, 2,5-bis (tert-nonilditio)-1,3,4-tiadiazol o 2-tertnonilditio-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol. El número de átomos de carbono en los sustituyentes hidrocarbilo del 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sustituido con hidrocarbilo incluye por lo general de 1 a 30, de 2 a 20, o de 3 a 16.

En una realización, el dimercaptotiadiazol puede ser un dispersante funcionalizado con tiadiazol. Una descripción detallada del dispersante funcionalizado con tiadiazol se describe en los párrafos [0028] a [0052] de la publicación internacional WO 2008/014315.

El dispersante funcionalizado con tiadiazol se puede preparar por un método que incluye calentar, hacer reaccionar o formar un complejo con un compuesto de tiadiazol con un sustrato dispersante. El compuesto de tiadiazol puede estar unido covalentemente, salado, complejado o solubilizado de otra manera con un dispersante, o mezclas de los mismos.

Las cantidades relativas del sustrato dispersante y el tiadiazol usado para preparar el dispersante funcionalizado con tiadiazol pueden variar. En una realización, el compuesto de tiadiazol está presente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del sustrato dispersante. En diferentes realizaciones, el compuesto de tiadiazol está presente a más de 0,1 a 9, o más de 0,1 a menos de 5, o 0,2 a menos de 5: a 100 partes en peso del sustrato dispersante. Las cantidades relativas del compuesto de tiadiazol al sustrato dispersante también se pueden expresar como (0,1-10):100, o (> 0,1-9):100, (tal como (> 0,5-9):100), o (0,1 a menos de 5):100, o (0,2 a menos de 5):100.

En una realización, el sustrato dispersante está presente de 0,1 a 10 partes en peso con respecto a 1 parte en peso del compuesto de tiadiazol. En diferentes realizaciones, el sustrato dispersante está presente a más de 0,1 a 9, o más de 0,1 a menos de 5, o aproximadamente 0,2 a menos de 5: a 1 parte en peso del compuesto de tiadiazol. Las cantidades relativas del sustrato dispersante al compuesto de tiadiazol también se pueden expresar como (0,1-10): 1, o (> 0,1-9): 1, (tal como (> 0,5-9):1), o (0,1 a menos de 5):1, o (0,2 a menos de 5):1.

El dispersante funcionalizado con tiadiazol se puede derivar de un sustrato que incluye un dispersante de succinimida (por ejemplo, alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N, por lo general una poliisobutilenuccinimida), un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente acilante de hidrocarbil monocarboxílico graso con una amina o amoníaco, un dispersante de alquil amino fenol, un dispersante de hidrocarbil-amina, un dispersante de poliéter, un dispersante de polieteramina, un modificador de viscosidad que contiene funcionalidad de dispersante (por ejemplo, modificadores de índice de viscosidad poliméricos (VM) que contienen funcionalidad dispersante), o mezclas de los mismos. En una realización, el sustrato dispersante incluye un dispersante de succinimida, un dispersante que contiene éster o un dispersante de Mannich.

En una realización, el agente de presión extrema incluye un compuesto que contiene boro. El compuesto que contiene boro incluye un éster de borato (que en algunas realizaciones también puede denominarse epóxido borado), un alcohol borado, un dispersante borado, un fosfolípido borado o mezclas de los mismos. En una realización, el compuesto que contiene boro puede ser un éster de borato o un alcohol borado.

El éster de borato se puede preparar mediante la reacción de un compuesto de boro y al menos un compuesto seleccionado de compuestos epoxi, compuestos de halohidrina, compuestos de epihalohidrina, alcoholes y mezclas de los mismos. Los alcoholes incluyen alcoholes dihídricos, alcoholes trihídricos o alcoholes superiores, con la condición de que los grupos hidroxilo estén en los átomos de carbono adyacentes, esto es, adyacentes.

Los compuestos de boro apropiados para preparar el éster de borato incluyen las diversas formas seleccionadas del grupo que consiste en ácido bórico (incluyendo ácido metabórico, ácido ortobórico y ácido tetrabórico), óxido bórico, trióxido de boro y boratos de alquilo. El éster de borato también se puede preparar a partir de haluros de boro.

En una realización, los compuestos de éster de borato apropiados incluyen borato de tripropilo, borato de tributilo, borato de tripentilo, borato de trihexilo, borato de triheptilo, borato de trioctilo, borato de trinonilo y borato de tridecilo. En una realización, los compuestos de éster de borato incluyen borato de tributilo, borato de tri-2-etilhexilo o mezclas de los mismos.

En una realización, el compuesto que contiene boro es un dispersante borado, por lo general derivado de una alquenilsuccinimida de cadena larga sustituida en N. En una realización, el dispersante borado incluye una poliisobutileno succinimida. Los dispersantes borados se describen con más detalle en las Patentes de los Estados Unidos 3,087,936; y la Patente 3,254,025.

En una realización, el dispersante borado se puede usar en combinación con un compuesto que contiene azufre o un éster de borato.

En una realización, el agente de presión extrema es distinto de un dispersante borado

El peso molecular promedio en número del hidrocarburo del cual se derivó el grupo alquenilo de cadena larga incluye intervalos de 350 a 5000, o de 500 a 3000, o de 550 a 1500. El grupo alquenilo de cadena larga puede tener un peso molecular promedio en número de 550, o 750, o 950 a 1000.

Las alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N se boran usando una variedad de agentes que incluyen ácido bórico (por ejemplo, ácido metabórico, ácido ortobórico y ácido tetrabórico), óxido bórico, trióxido de boro y boratos de alquilo. En una realización, el agente de boración es ácido bórico que se puede usar solo o en combinación con otros agentes de boración.

El dispersante borado se puede preparar mezclando el compuesto de boro y las alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N y calentándolas a una temperatura apropiada, tal como 80 °C a 250 °C, o 90 °C a 230 °C, o de 100 °C a 210 °C, hasta que haya ocurrido la reacción deseada. La relación molar de los compuestos de boro a las alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N puede tener intervalos que incluyen 10:1 a 1:4, o 4:1 a 1:3; o la relación molar de los compuestos de boro a las alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N puede ser 1:2. Alternativamente, la relación de moles B: moles N (es decir, átomos de B: átomos de N) en el dispersante borado puede ser de 0,25:1 a 10:1 o 0,33:1 a 4:1 o 0,2:1 a 1,5:1, o 0,25:1 a 1,3:1 o 0,8:1 a 1,2:1 o aproximadamente 0,5:1. Se puede usar un líquido inerte para realizar la reacción. El líquido puede incluir tolueno, xileno, clorobenceno, dimetilformamida o mezclas de los mismos.

En una realización, la composición lubricante incluye además un fosfolípido borado. El fosfolípido borado se puede derivar de la boronación de un fosfolípido (por ejemplo, la boronación se puede llevar a cabo con ácido bórico). Los fosfolípidos y las lecitinas se describen en detalle en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk and Othmer, 3rd Edition, en "Fats and Fatty Oils", Volumen 9, páginas 795-831 y en "Lecithins", Volumen 14, páginas 250-269.

El fosfolípido puede ser cualquier lípido que contenga un ácido fosfórico, tal como lecitina o cefalina, o derivados de los mismos. Los ejemplos de fosfolípidos incluyen fosfatidilcolina, fosfatidilserina, fosfatidilinositol, fosfatidiletanolamina, ácido fosfotídico y mezclas de los mismos. Los fosfolípidos pueden ser glicerofosfolípidos, derivados de glicero de la lista anterior de fosfolípidos. Por lo general, los glicerofosfolípidos tienen uno o dos grupos acilo, alquilo o alquenilo en un residuo de glicerol. Los grupos alquilo o alquenilo pueden contener de 8 a 30, o de 8 a 25, o de 12 a 24 átomos de carbono. Los ejemplos de grupos alquilo o alquenilo apropiados incluyen octilo, dodecilo, hexadecilo, octadecilo, docosanilo, octenilo, dodecenilo, hexadecenilo y octadecenilo.

Los fosfolípidos se pueden preparar sintéticamente o derivar de fuentes naturales. Los fosfolípidos sintéticos se pueden preparar por métodos conocidos para los expertos en el arte. Los fosfolípidos derivados naturalmente se extraen a menudo mediante procedimientos conocidos para los expertos en el arte. Los fosfolípidos se pueden derivar de fuentes animales o vegetales. Un fosfolípido útil se deriva de las semillas de girasol. El fosfolípido contiene por lo general de 35% a 60% de fosfatidilcolina, de 20% a 35% de fosfatidilinositol, de 1% a 25% de ácido fosfatídico y de 10% a 25% de fosfatidiletanolamina, en el que los porcentajes son en peso basados en el total de fosfolípidos. El contenido de ácido graso puede ser del 20% en peso al 30% en peso de ácido palmítico, del 2% en peso al 10% en peso de ácido esteárico, del 15% en peso al 25% en peso de ácido oleico y del 40% en peso al 55% en peso de ácido linoleico.

Los modificadores de la fricción pueden incluir aminas grasas, ésteres tales como ésteres de glicerol borados, fosfitos grasos, amidas de ácidos grasos, epóxidos grasos, epóxidos grasos borados, aminas grasas alcoxiladas, aminas grasas alcoxiladas boradas, sales metálicas de ácidos grasos o imidazolinas grasas, productos de condensación de ácidos carboxílicos y polialquilen-poliaminas.

En una realización, la composición lubricante puede contener agentes antidesgaste que contienen fósforo o azufre distintos de los compuestos descritos como un agente de presión extrema de la sal de amina de un éster de ácido fosfórico descrito anteriormente. Los ejemplos del agente antidesgaste pueden incluir un compuesto de fósforo no iónico (por lo general compuestos que tienen átomos de fósforo con un estado de oxidación de +3 o +5), un dialquilditiofosfato metálico (por lo general dialquilditiofosfatos de zinc), un mono o di-alquilfosfato metálico (por lo general fosfatos de zinc), o mezclas de los mismos.

El compuesto de fósforo no iónico incluye un éster de fosfito, un éster de fosfato, o mezclas de los mismos.

En una realización, la composición lubricante incluye además un dispersante. El dispersante puede ser un dispersante de succinimida (por ejemplo, alquenil succinimidas de cadena larga sustituidas en N), un dispersante de Mannich, un dispersante que contiene éster, un producto de condensación de un agente de acilación hidrocarbilo monocarboxílico graso con una amina o amoníaco, un dispersante de alquil-amino fenol, un dispersante de hidrocarbil-amina, un dispersante de poliéter o un dispersante de polieteramina.

En una realización, el dispersante de succinimida incluye una succinimida sustituida con poliisobutileno, en la que el poliisobutileno del que se deriva el dispersante puede tener un peso molecular promedio en número de 400 a 5000, o de 950 a 1600.

Los dispersantes de succinimida y sus métodos de preparación se describen más detalladamente en las Patentes de los Estados Unidos 4,234,435 y 3,172,892.

Los dispersantes apropiados que contienen éster son por lo general ésteres de alto peso molecular. Estos materiales se describen con más detalle en la Patente de los Estados Unidos 3,381,022.

En una realización, el dispersante incluye un dispersante borado. Por lo general, el dispersante borado incluye un dispersante de succinimida que incluye un poliisobutileno succinimida, en el que el poliisobutileno del cual se deriva el dispersante puede tener un peso molecular promedio en número de 400 a 5000. Los dispersantes borados se describen con más detalle anteriormente en la descripción del agente de presión extrema.

Los modificadores dispersantes de la viscosidad (a menudo denominados DVM) incluyen poliolefinas funcionalizadas, por ejemplo, copolímeros de etileno-propileno que se han funcionalizado con el producto de reacción del anhídrido maleico y una amina, un polimetacrilato funcionalizado con una amina, o los copolímeros de anhídrido maleico-estireno esterificado que reaccionan con una amina también se pueden usar en la composición de la invención.

Los inhibidores de la corrosión incluyen 1-amino-2-propanol, octanoato de octilamina, productos de condensación de ácido o anhídrido dodecenil succínico y/o un ácido graso tal como ácido oleico con una poliamina.

Los desactivadores metálicos incluyen derivados de benzotriazoles (por lo general toliltriazol), 1,2,4-triazoles, bencimidazoles, 2-alquilditiobencimidazoles o 2-alquilditiobenzotiazoles. Los desactivadores de metales también pueden ser descritos como inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de la espuma incluyen copolímeros de acrilato de etilo y acrilato de 2-etilhexilo y opcionalmente acetato de vinilo.

Los desemulsionantes incluyen trialquilfosfatos y diversos polímeros y copolímeros de etilenglicol, óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de los mismos.

Depresores del punto de fluidez que incluyen ésteres de anhídrido maleico-estireno, polimetacrilatos, poliacrilatos o poliacrilamidas.

Los agentes de hinchamiento de sellado incluyen Exxon Necton-37™ (FN 1380) y Exxon Mineral Seal Oil™ (FN 3200).

La composición de aceite lubricante de la presente invención reivindicada se puede usar para diversas aplicaciones tales como aceites de motor ligeros, medios y pesados, aceites de motor industriales, aceites de motor marinos, aceites de cigüeñal, aceites de compresores, aceites de refrigerador, aceites de compresores de hidrocarburos, aceites y grasas lubricantes de muy baja temperatura, aceites y grasas lubricantes de alta temperatura, lubricantes para cables de alambre, aceites para máquinas textiles, aceites refrigerantes, lubricantes aeronáuticos y aeroespaciales, aceites para turbinas de aviación, aceites para transmisiones, aceites para turbinas de gas, aceites para husillos, aceites para espines, fluidos de tracción, aceites para transmisiones, aceites para transmisiones de plástico, aceites para transmisiones de automóviles de pasajeros, aceites para transmisiones de camiones, aceites para transmisiones industriales, aceites para engranajes industriales, aceites aislantes, aceites para instrumentos, líquidos de frenos, líquidos para transmisiones, aceites para amortiguadores, aceites para la distribución del calor, aceites para transformadores, grasas, aceites para cadenas, lubricantes de cantidades mínimas para operaciones de trabajo de metales, aceite para el trabajo en frío y en caliente, aceite para líquidos para metalurgia a base de agua, aceite para fluidos para metalurgia de aceite puro, aceite para fluidos semisintéticos para metalurgia, aceites para fluidos sintéticos para metalurgia, detergentes de perforación para la exploración de suelos, aceites hidráulicos, en lubricantes biodegradables o grasas o ceras lubricantes, aceites para sierras de cadena, agentes de liberación, fluidos de moldeo, lubricantes para pistola, pistola y rifle o lubricantes para relojes y lubricantes aprobados para uso alimentario.

El dispositivo mecánico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en cojinetes, engranajes, juntas y guías. Preferiblemente, el dispositivo mecánico funciona a temperaturas en el intervalo de ≥ 10 °C a ≤ 120 °C.

Ejemplos

Preparación de compuestos éster.

El propilheptanol está disponible comercialmente de BASF SE, Ludwigshafen [93,0% en peso de 2-propil-heptanol; 2,9% en peso de 2-propil-4-metil-hexanol; 3,9% en peso de 2-propil-5-metilhexanol y 0,2 % en peso de 2-isopropilheptanol]

DIDA está disponible comercialmente, por ejemplo, como Synative® ES DIDA de BASF SE, Ludwigshafen.

Preparación de Di-(2-propilheptil)-adipato (DPHA)

Una mezcla de isómeros estructurales de un alcohol con 10 átomos de carbono que está disponible por BASF SE como "propilheptanol" (2,4 mol) y ácido adípico (1,0 mol) se hace reaccionar en presencia de titanato de iso-propil-butil (0,001 mol) en un autoclave bajo gas inerte (N_2) a una temperatura de reacción de 230 °C. El agua que se forma durante la reacción se elimina de la mezcla de reacción a través de una corriente de gas inerte (corriente de N_2). Después de 180 minutos, el exceso de alcohol se elimina de la mezcla por destilación a una presión de 50 mbar. El éster de ácido adípico obtenido de este modo se neutraliza entonces con NaOH al 0,5% a 80 ºC. Después, la fase orgánica y la fase acuosa se separan, seguido de lavado de la fase orgánica dos veces con agua. En una etapa adicional, la fase orgánica se purifica tratando el éster de ácido adípico en bruto con vapor a 180 °C y 50 mbar. Luego, el éster se seca sometiéndolo a una corriente de N_2 a 150 °C y 50 mbar. Finalmente, el éster se mezcla con carbón activado y se filtra usando un agente reológico supra-teórico a 80 °C, bajo presión reducida. El éster de ácido adípico muestra una densidad de 0,916 g/cm^3 a 20 °C, medida según DIN 51757, respectivamente ASTM D 4052.

Preparación de formulaciones lubricantes.

Tabla 1: Formulaciones de lubricantes A y B (todos los valores en % en peso)

	Formulación A con DIDA	Formulación B con DPHA
PAO 6 (Nexbase® 2006, polialfaolefina, que se puede obtener de Neste Oil N.V, Bélgica)	52,0 %	52,0 %
DIDA	10,0 %	-
DPHA	-	10,0 %
Espesante (Lubrizol® 8406, poliisobutileno, disponible de Lubrizol)	13,0 %	13,0 %
Espesante (Lubrizol® 8407 de Lubrizol)	13,0 %	13,0%
Aditivos (Anglamol® 6004, paquete de aditivos disponible de Lubrizol)	12,0 %	12,0 %

Evaluación del coeficiente de fricción.

Los fluidos se probaron en el instrumento MTM (Máquina de minitracción) usando el llamado modo de prueba de tracción. En este modo, el coeficiente de fricción se mide a una velocidad media constante en un intervalo de coeficiente de fricción a un coeficiente de deslizamiento-rodadura (SRR) para obtener la curva de tracción. SRR = velocidad de deslizamiento/velocidad de arrastre media = 2 (U1-U2)/(U1+U2) en la que U1 y U2 son las velocidades de la bola y del disco, respectivamente.

El disco y la bola usados para los experimentos se hicieron de acero (AISI 52100), con una dureza de 750 HV y Ra <0,02 μm. El diámetro fue de 45,0 mm y 19,0 mm para el disco y la bola respectivamente. Las curvas de tracción se realizaron con una presión de contacto de 1,00 GPa, una velocidad de 10 a 1000 m/s y diferentes temperaturas, tales como 40 °C y 100 °C. El coeficiente de deslizamiento-rodadura (SRR) fue del 50% y se midió el coeficiente de fricción. Cada muestra (20 ml) se corrió tres veces.

Resultados de la evaluación.

Los resultados de la prueba MTM se muestran en las figuras 1 y 2. En cada caso, la curva superior se obtiene de la evaluación de la formulación A y la curva inferior se obtiene de la evaluación de la formulación B. La figura 1 se refiere a los resultados cuando se realiza la prueba se llevó a cabo a 40 °C, mientras que la figura 2 se refiere a los resultados cuando la prueba se realizó a 100 °C.

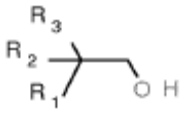
En cada caso, las formulaciones que contienen ésteres según la presente invención reivindicada muestran un coeficiente de fricción significativamente más bajo.

REIVINDICACIONES

1. El uso de un éster de ácido carboxílico que se puede obtener por reacción de una mezcla que comprende

a) ácido adípico, opcionalmente en forma de su anhídrido, y

b1) al menos un monoalcohol que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general I,

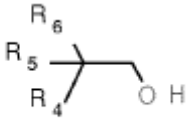


I,

en la que R^1 es pentilo, R^2 es H y R^3 es propilo para reducir el coeficiente de fricción de una composición de aceite lubricante en la lubricación de un dispositivo mecánico, en el que el coeficiente de fricción se mide a un coeficiente de deslizamiento-rodadura (SRR) del 25% usando mediciones en una máquina de mini tracción (MTM) a 70 °C y 1 GPa,

en la que el dispositivo mecánico es un mecanismo que consiste en un dispositivo que funciona sobre los principios mecánicos.

2. El uso según la reivindicación 1, en el que la mezcla comprende además un monoalcohol b2) que tiene 10 átomos de carbono y una estructura de fórmula general II,



II,

en la que

R_4 se selecciona del grupo que consiste en pentilo, isopentilo, 2-metil-butilo, 3-metil-butilo y 2,2-dimetilpropilo,

R_5 es H o metilo y

R_6 se selecciona del grupo que consiste en etilo, propilo e isopropilo, por lo que el monoalcohol b1) y el monoalcohol b2) tienen una estructura diferente.

3. El uso según la reivindicación 2, en el que la relación en peso de monoalcohol b1) a monoalcohol b2) está en el intervalo de 5:1 a 95:1.

4. El uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monoalcohol b1) está presente en una relación molar en el intervalo de 2,05:1 a 3,0: 1 en relación con el ácido a).

5. El uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la composición de aceite lubricante comprende ≥ 1% a ≤ 10% en peso o ≥ 1% a ≤ 40% en peso o ≥ 20% a ≤ 100% en peso de al menos un éster de ácido carboxílico, en relación con la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

6. El uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la composición de aceite lubricante comprende además aceites de base seleccionados del grupo que consiste en aceites minerales de Gr I, II o III, polialfaolefinas, olefinas polimerizadas e interpolimerizadas, alquil naftalenos, polímeros de óxido de alquileno, aceites de silicona y ésteres de fosfato.

7. El uso según la reivindicación 6, en el que el aceite lubricante comprende ≥ 1% a ≤ 49% en peso o ≥ 50% a ≤ 99% en peso de aceites de base, en relación con la cantidad total de la composición de aceite lubricante.

8. El uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el dispositivo mecánico se selecciona del grupo que consiste en cojinetes, accionador, engranajes, pistón, eje de cigüeñal, juntas y guías.

9. El uso según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el dispositivo mecánico funciona a temperaturas en el intervalo de ≥ 10 °C a ≤ 120 °C.

Figura 1

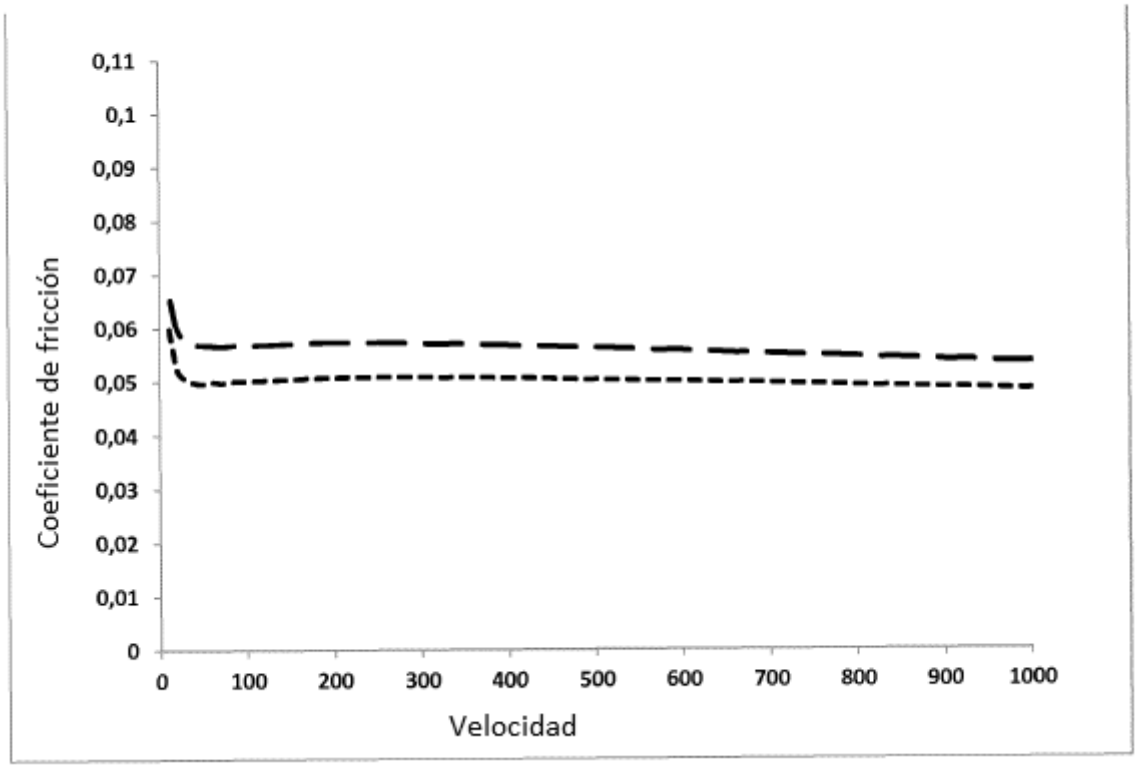
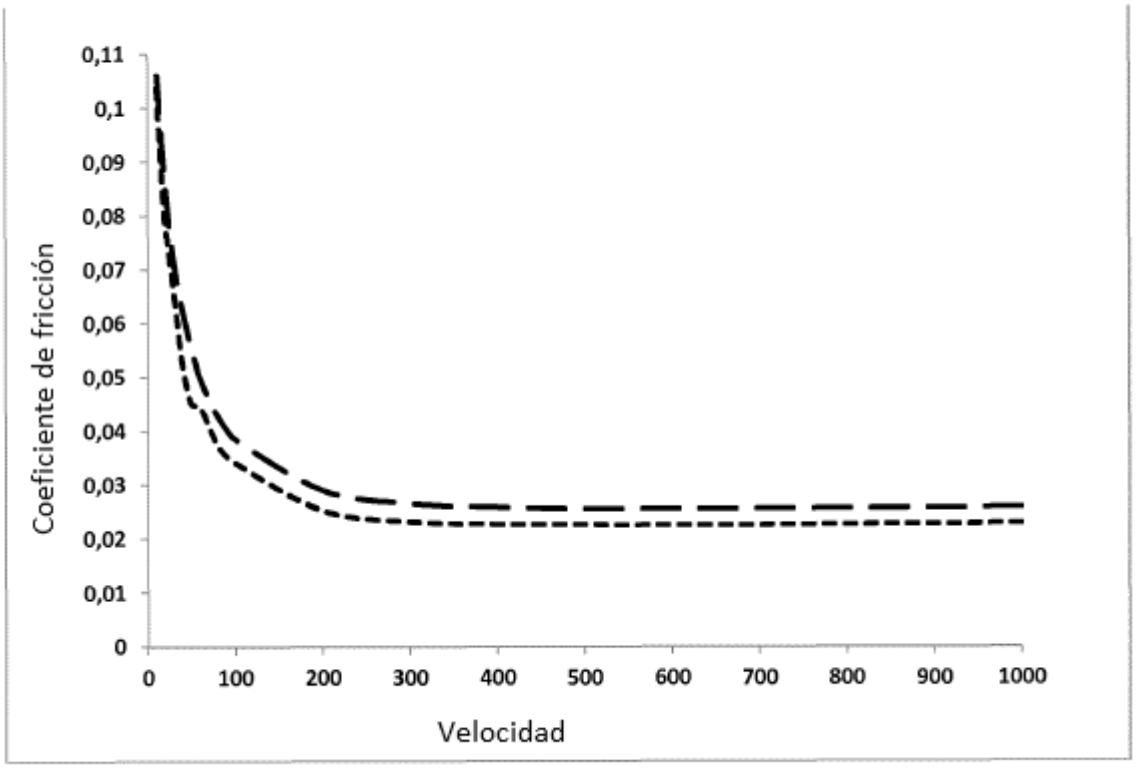

0,11
0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
Coeficiente de fricción
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Velocidad

Figura 2


0,11
0,1
0,09
0,08
0,07
0,06
0,05
0,04
0,03
0,02
0,01
0
Coeficiente de fricción
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
Velocidad