

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 753 261**

51 Int. Cl.:

C10M 141/06 (2006.01)

C10M 171/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.04.2014 PCT/EP2014/058013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014 WO14170485**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.04.2014 E 14718967 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 2986693**

54 Título: **Composición lubricante a base de nanopartículas metálicas**

30 Prioridad:

19.04.2013 FR 1353561

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

07.04.2020

73 Titular/es:

TOTAL MARKETING SERVICES (100.0%)

24 Cours Michelet

92800 Puteaux, FR

72 Inventor/es:

BOUFFET, ALAIN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 753 261 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

Composición lubricante a base de nanopartículas metálicas

Campo técnico

5 La presente invención es aplicable al campo de los lubricantes, y más particularmente al campo de los lubricantes para vehículos automóviles, especialmente en el campo de los lubricantes para órganos de transmisión de los vehículos automóviles. La invención se refiere a una composición lubricante que comprende nanopartículas metálicas. Más particularmente, la invención se refiere a una composición lubricante que comprende un dispersante de alta masa molecular media en peso y nanopartículas metálicas. La composición lubricante según la invención presenta al mismo tiempo una buena estabilidad y buenas propiedades anti-descascarillado.

10 La presente invención se refiere también a un procedimiento para reducir el descascarillado de una pieza mecánica empleando esta composición lubricante.

La presente invención se refiere también a una composición tipo concentrado de aditivos que comprende un dispersante de alta masa molecular media en peso y nanopartículas metálicas.

Antecedentes de la técnica

15 Los órganos de transmisión de los vehículos automóviles funcionan con carga pesada y velocidades elevadas. Por lo tanto, los aceites para estos órganos de transmisión deben ser particularmente eficaces en la protección de las piezas contra el desgaste y la fatiga, y especialmente en la protección de los dientes de engranaje contra el fenómeno de descascarillado.

20 El fenómeno de desgaste corresponde a la abrasión y al desprendimiento de metal en la superficie durante la fricción entre las piezas en movimiento.

25 El fenómeno de descascarillado, a su vez, se distingue del fenómeno de desgaste. Corresponde a una degradación de las piezas por fatiga y se produce después de un largo tiempo de envejecimiento, precediendo a los deterioros visibles. Es sabido que este fenómeno comienza por el inicio de fisuras a una cierta profundidad debajo de la superficie, estas fisuras se propagan, y cuando se crean fisuras normales en la superficie, las cascarillas se desprenden bruscamente.

La prevención de este fenómeno pasa por una disminución de las tensiones de contacto gracias a una geometría apropiada de las piezas, y por la reducción de las fricciones, evitando la adhesión. El lubricante interviene en este proceso de prevención, principalmente por la reactividad fisicoquímica de sus aditivos.

30 Los aditivos antidesgaste y extrema presión sulfurados, fosforados, fosfo-sulfurados o boratados son conocidos por conferir a los aceites de transmisión propiedades de protección contra el descascarillado. Los otros aditivos presentes en el lubricante pueden tener también un impacto, positivo o negativo, sobre la propagación de las fisuras en el interior de las piezas y, por lo tanto, sobre el fenómeno de descascarillado.

35 En las cajas de cambio manuales, la presencia de sincronizadores induce tensiones suplementarias. En efecto, estos órganos comprenden un dispositivo de cono y de anillo entre los cuales las fricciones deben ser controladas con precisión. Por lo tanto, las fricciones deben ser suficientes para la sincronización de las velocidades, pero es necesario que el cono y el anillo se puedan desenganchar a continuación, a riesgo de bloquear el sincronizador.

Además, si el nivel de fricciones no está adaptado a la geometría de las piezas, se produce un desgaste sobre el conjunto de cono y anillo.

40 El nivel de fricción se puede ajustar por la adición de modificadores de fricción en estos aceites para cajas de cambios.

Por lo tanto, en los aceites para cajas de cambios manuales, pueden coexistir aditivos antidesgaste, de extrema presión y modificadores de fricción, teniendo todos ellos una acción a nivel de la superficie de las piezas y potencialmente un efecto a la vez sobre el nivel de fricción y sobre el fenómeno de descascarillado.

45 Es conocido formular composiciones lubricantes que comprenden compuestos modificadores de la fricción de tipo organomolibdeno con compuestos antidesgaste y extrema presión organofosforados y/u organosulfurados y/u organofosfosulfurados, en particular para mejorar las propiedades antidesgaste de estos aceites.

Se han descrito otros compuestos como de interés en la lubricación de piezas mecánicas, especialmente de las piezas de un motor.

50 Se ha descrito la utilización de nanopartículas, especialmente de nanopartículas metálicas, en una composición lubricante. Así, el documento WO 2007/035626 describe una composición lubricante que comprende nanopartículas metálicas, especialmente a base de litio, potasio, sodio, cobre, magnesio, calcio, bario o sus mezclas.

El documento US2011/0152142 A1 divulga una composición que comprende al menos un aceite de base, al menos un dispersante y nanopartículas de hidróxidos metálicos en forma de cristales. Estas composiciones se utilizan para lubricar motores de combustión y para neutralizar los ácidos formados durante la combustión.

5 El documento US2006/0100292 A1 describe un procedimiento de fabricación de una grasa en el cual se mezclan al menos un aceite de base, al menos un dispersante y nanopartículas de hidróxidos metálicos en forma de cristales. Este procedimiento presenta la ventaja de reducir la formación de espuma, de descontar los riesgos ambientales y de reducir el tiempo de reacción.

10 El documento US2009/0203563 describe un procedimiento para la fabricación de un detergente sobrebasificado o neutro. Este procedimiento utiliza un tensioactivo y un medio orgánico con una composición que comprende al menos un aceite de base, al menos un dispersante y nanopartículas de hidróxidos metálicos en forma de cristales.

El documento WO2011/081538 A1 describe un procedimiento de fabricación de partículas de disulfuro de molibdeno y de tungsteno, consistiendo el procedimiento en hacer pasar y presionar entre placas recubiertas de adhesivo una mezcla de disulfuro de molibdeno y de tungsteno. Este documento no describe composiciones lubricantes.

15 El documento CN 101691517, por su parte, describe un aceite de motor que comprende un dispersante y nanopartículas de disulfuro de tungsteno, que permite mejorar la vida útil del motor y reducir el consumo de carburante. Sin embargo, el contenido en nanopartículas de disulfuro de tungsteno varía de 15 a 34 %. Tal contenido puede causar inestabilidad de la composición y, por lo tanto, no es compatible con una composición lubricante, especialmente para transmisiones. Además, en este documento no se da ninguna indicación sobre las propiedades eventuales de anti-descascarillado del aceite, especialmente frente a los órganos de transmisión de un vehículo automóvil.

20 El documento EP 1 953 196 describe una dispersión de nanopartículas metálicas, especialmente de óxidos metálicos a base de zinc, circonio, cerio, titanio, aluminio, indio o estaño en un disolvente orgánico y en presencia de un dispersante polimérico de tipo PIBSA (anhídrido poliisobutenilsuccínico, o en terminología inglesa polyisobutenyl succinic anhydride). Sin embargo, este documento no se refiere al campo de las composiciones lubricantes y, especialmente, no divulga ninguna composición lubricante que comprenda al menos un aceite de base y nanopartículas metálicas. Los disolventes orgánicos citados en este documento no tienen propiedades lubricantes. Además, tienen un punto de inflamación inferior a 100 °C, lo que los hace incompatibles con una utilización en aplicaciones de lubricantes en las que la temperatura de aplicación es superior o igual a 100 °C. Además, en este documento no se da ninguna indicación sobre las propiedades eventuales de anti-descascarillado de las piezas mecánicas, especialmente frente a los órganos de transmisión de un vehículo automóvil.

Sería por lo tanto deseable disponer de una composición lubricante, especialmente para vehículos automóviles, que sea a la vez estable y que permita reducir, incluso eliminar el fenómeno del descascarillado, especialmente en los órganos de transmisión, y más particularmente en las cajas de cambios.

35 Sería igualmente deseable disponer de una composición lubricante, especialmente para vehículos automóviles que presente buenas propiedades anti-descascarillado a la vez que conserve propiedades de fricción satisfactorias.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición lubricante que supere del todo o en parte los inconvenientes mencionados.

Otro objetivo de la invención es proporcionar una composición lubricante que sea estable y fácil de utilizar.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento de lubricación que permita especialmente reducir los fenómenos de descascarillado de piezas mecánicas, y más particularmente de órganos de transmisión de vehículos automóviles.

Resumen de la invención.

45 La invención tiene así por objeto una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base, al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons y nanopartículas metálicas en un contenido en peso que varía de 0,01 a 2 % con respecto al peso total de la composición lubricante, siendo dichas nanopartículas metálicas poliedros concéntricos con una estructura multicapas o en láminas, y dichas nanopartículas metálicas sólidas tienen una estructura de tipo fullereno y se representan por la fórmula MX_n en la cual M representa un metal de transición, X un calcógeno, con $n = 2$ o $n = 3$ en función del estado de oxidación del metal de transición M.

50 Según la invención, la masa molecular media en peso del dispersante se evalúa según la norma ASTM D5296.

De manera sorprendente, el solicitante ha constatado que la presencia de un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons en una composición lubricante que comprende al menos un aceite de base y nanopartículas metálicas permite a la vez mejorar la estabilidad de la composición lubricante, y conferir a dicha composición muy buenas propiedades anti-descascarillado.

Así, la presente invención permite formular composiciones lubricantes que comprenden un contenido reducido de nanopartículas metálicas y que presentan, sin embargo, notables propiedades anti-descascarillado.

5 Ventajosamente, por la utilización de composiciones lubricantes según la invención, el riesgo de depósito residual de nanopartículas metálicas sobre las piezas mecánicas, y más particularmente sobre los órganos de transmisión de vehículos automóviles, se reduce significativamente o incluso se elimina.

Ventajosamente, las composiciones lubricantes según la invención presentan una estabilidad en almacenamiento mejorada así como una viscosidad que no varía o varía muy poco.

Ventajosamente, las composiciones lubricantes según la invención conservan propiedades de fricción satisfactorias.

10 En un modo de realización, la composición lubricante consiste esencialmente en al menos un aceite de base, al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons y al menos nanopartículas metálicas en un contenido en peso de 0,01 a 2 % con respecto al peso total de la composición lubricante.

La invención se refiere también a un aceite de transmisión que comprende una composición lubricante tal como se ha definido anteriormente.

15 La invención se refiere también a la utilización de una composición lubricante tal como se ha definido antes para la lubricación de las cajas de cambios o de los puentes, preferiblemente las cajas de cambios de vehículos automóviles, ventajosamente para la lubricación de las cajas de cambios manuales.

20 La invención se refiere igualmente a la utilización de una composición lubricante tal como se ha definido anteriormente para la reducción del descascarillado de una pieza mecánica, preferiblemente de un órgano de transmisión, más preferiblemente de una caja de cambios, aún más preferiblemente de una caja de cambios manual.

La invención se refiere también a un procedimiento de reducción del descascarillado de una pieza mecánica, preferiblemente de un órgano de transmisión, ventajosamente de una caja de cambios o de un puente, que comprende al menos la puesta en contacto de la pieza mecánica con una composición lubricante tal como se ha definido anteriormente.

25 La invención se refiere también a una composición de tipo concentrado de aditivos que comprende al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons y nanopartículas de disulfuro de tungsteno.

Descripción detallada

Los porcentajes indicados a continuación corresponden a porcentajes en peso de materia activa.

30 Nanopartículas metálicas

La composición lubricante según la invención comprende nanopartículas metálicas en un contenido en peso que varía de 0,01 a 2 % con respecto al peso total de la composición lubricante.

Por nanopartículas metálicas se entiende especialmente partículas metálicas, generalmente sólidas, cuyo tamaño medio es inferior o igual a 600 nm.

35 Ventajosamente, las nanopartículas metálicas están constituidas por al menos 80 % en masa de al menos un metal, o bien por al menos 80 % en masa de al menos una aleación metálica o bien por al menos 80 % en masa de al menos un calcogenuro de metal, especialmente de metal de transición, con respecto a la masa total de la nanopartícula.

40 Ventajosamente, las nanopartículas metálicas están constituidas por al menos 90 % en masa de al menos un metal, o bien por al menos 90 % en masa de al menos una aleación metálica o bien por al menos 90 % en masa de al menos un calcogenuro de metal, especialmente de metal de transición, con respecto a la masa total de la nanopartícula.

45 Ventajosamente, las nanopartículas metálicas están constituidas por al menos el 99 % en masa de al menos un metal, o bien por al menos 99 % en masa de al menos una aleación metálica o bien por al menos el 99 % en masa de al menos un calcogenuro de metal, especialmente de metal de transición, con respecto a la masa total de la nanopartícula, estando constituido el 1 % restante de impurezas.

Ventajosamente, el metal del que está constituida la nanopartícula metálica se puede seleccionar entre el grupo formado por tungsteno, molibdeno, circonio, hafnio, platino, renio, titanio, tantalio, niobio, zinc, cerio, aluminio, indio y estaño.

50 Las nanopartículas metálicas pueden tener la forma de esferas, láminas, fibras, tubos, estructuras tipo fullereno.

Las nanopartículas metálicas utilizadas en las composiciones según la invención son nanopartículas metálicas sólidas que tienen una estructura de tipo fullereno (en término inglés fullerene-like).

Estas nanopartículas metálicas se representan por la fórmula MX_n en la cual M representa un metal de transición, X un calcógeno, con $n = 2$ o $n = 3$ en función del estado de oxidación del metal de transición M.

- 5 Preferiblemente, M se selecciona del grupo formado por tungsteno, molibdeno, circonio, hafnio, platino, renio, titanio, tantalio y niobio.

Más preferiblemente, M se selecciona del grupo formado por molibdeno y tungsteno.

Aún más preferiblemente, M es tungsteno.

Preferiblemente, X se selecciona del grupo formado por oxígeno, azufre, selenio y telurio.

- 10 Preferiblemente, X se selecciona entre azufre o telurio.

Aún más preferiblemente, X es azufre.

Ventajosamente, las nanopartículas metálicas según la invención se seleccionan del grupo formado por MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ y $NbTe_2$.

- 15 Preferiblemente, las nanopartículas metálicas según la invención se seleccionan del grupo formado por WS_2 , WSe_2 , MoS_2 y $MoSe_2$, preferiblemente WS_2 y MoS_2 , preferiblemente WS_2 .

Las nanopartículas según la invención presentan ventajosamente una estructura de tipo fullereno.

- 20 Inicialmente, el término fullereno indica una nanoestructura de poliedro convexo cerrado, compuesta de átomos de carbono. Los fullerenos son similares al grafito, compuesto de láminas de anillos hexagonales unidas, pero contienen anillos pentagonales y, a veces, heptagonales, que impiden que la estructura sea plana.

- 25 Los estudios sobre las estructuras de tipo fullereno han demostrado que esta estructura no estaba limitada a los materiales carbonados, sino que era posible que se produjera en todas las nanopartículas de materiales en forma de láminas, especialmente para las nanopartículas que comprenden calcógenos y metales de transición. Estas estructuras son análogas a la de los fullerenos de carbono y se denominan fullerenos inorgánicos o estructuras de tipo fullereno (en término inglés, "Inorganic Fullerene like materials", también designados como "IF"). Las estructuras de tipo fullereno están descritas especialmente por Tenne, R., Margulis, L., Gen. M. Hodes, G. Nature 1992, 360, 444. El documento EP 0580 019 describe especialmente estas estructuras y su procedimiento de síntesis.

- 30 Las nanopartículas metálicas son estructuras cerradas, de tipo esférico, más o menos perfectas según los procedimientos de síntesis utilizados. Las nanopartículas según la invención son poliedros concéntricos con una estructura multicapas o en láminas. Se habla de estructura "cebolla" o de "poliedro encajado".

Por poliedro concéntrico que tiene una estructura multicapas o en láminas, se entiende más particularmente poliedros sustancialmente esféricos cuyas diferentes capas constituyen varias esferas que tienen el mismo centro.

La estructura multicapas o en láminas de las nanopartículas según la invención puede ser determinada especialmente por microscopía electrónica de transmisión (MET o TEM en inglés).

- 35 En un modo de realización de la invención, las nanopartículas metálicas son nanopartículas metálicas multicapas que comprenden de 2 a 500 capas, preferiblemente de 20 a 200 capas, ventajosamente de 20 a 100 capas. El número de capas de las nanopartículas según la invención se puede determinar especialmente por microscopía electrónica de transmisión.

- 40 El tamaño medio de las nanopartículas metálicas según la invención varía de 5 a 600 nm, preferiblemente de 20 a 400 nm, ventajosamente de 50 a 200 nm. El tamaño de las nanopartículas metálicas según la invención se puede determinar por medio de imágenes obtenidas por micrografía electrónica de transmisión o por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Se puede determinar el tamaño medio de las partículas a partir de la medida del tamaño de al menos 50 partículas sólidas visualizadas sobre clichés de microscopía electrónica de transmisión. El valor de la mediana del histograma de distribución de los tamaños medidos de las partículas sólidas es el tamaño medio de las partículas sólidas utilizadas en la composición lubricante según la invención.

- 45 En un modo de realización de la invención, el diámetro medio de las nanopartículas metálicas primarias según la invención varía de 10 a 100 nm, preferiblemente de 30 a 70 nm. El diámetro medio de las nanopartículas según la invención se puede determinar especialmente por microscopía electrónica de transmisión.

- 50 De manera ventajosa, el contenido en peso de nanopartículas metálicas varía de 0,05 a 2 %, preferiblemente de 0,1 a 1 %, ventajosamente de 0,1 a 0,5 % con respecto al peso total de la composición lubricante.

Como ejemplo de nanopartículas metálicas según la invención, se puede mencionar el producto NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials, que se presenta en forma de una dispersión de nanopartículas multicapas de disulfuro de tungsteno en un aceite mineral o de tipo PAO (Poli Alfa Olefina).

Dispersante

- 5 La composición lubricante según la invención comprende al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons.

Según la invención, la masa molecular media en peso del dispersante se evalúa según la norma ASTM D5296.

Por dispersante en el sentido de la presente invención, se entiende más particularmente todo compuesto que garantice el mantenimiento en suspensión de las nanopartículas metálicas.

- 10 En un modo de realización de la invención, el dispersante se puede seleccionar entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida, las poliolefinas, los copolímeros de olefinas (OCP), los copolímeros que comprenden al menos una unidad de estireno, los poliacrílatos.

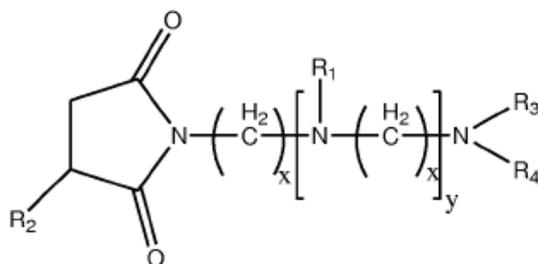
De manera ventajosa, el dispersante según la invención se selecciona entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida.

- 15 En un modo de realización preferido de la invención, el dispersante se puede seleccionar entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida sustituido o los compuestos que comprenden al menos dos grupos succinimida sustituidos, estando conectados los grupos succinimida a nivel de su vértice y llevando un átomo de nitrógeno por un grupo poliamina.

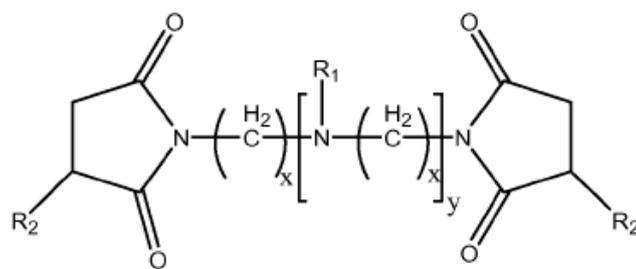
- 20 Por grupo succinimida sustituido en el sentido de la presente invención se entiende un grupo succinimida en el cual al menos uno de los vértices carbonados está sustituido por un grupo hidrocarbonado que comprende de 8 a 400 átomos de carbono.

En un modo de realización preferido de la invención, el dispersante se selecciona entre los poliisobutileno succinimida-poliamina.

- 25 De manera ventajosa, el dispersante es una succinimida sustituida de la fórmula (I) o una succinimida sustituida de la fórmula (II):



(I)



(II)

en las cuales :

- x representa un número entero que va de 1 a 10, preferiblemente 2, 3, 4, 5 o 6;
- y representa un número entero que va de 2 a 10;

- R₁ representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo heteroalquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono y al menos un heteroátomo seleccionado del grupo formado por O, N y S, un grupo hidroxialquilo que comprende de 2 a 20 átomos de carbono o un grupo $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-OH$;
- 5
- R₂ representa un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 8 a 400 átomos de carbono, preferiblemente de 50 a 200 átomos de carbono, un grupo arilo que comprende de 8 a 400 átomos de carbono, preferiblemente de 50 a 200 átomos de carbono, un grupo arilalquilo lineal o ramificado que comprende de 8 a 400 átomos de carbono, preferiblemente de 50 a 200 átomos de carbono, o un grupo alquilarilo lineal o ramificado que comprende de 8 a 400 átomos de carbono, preferiblemente de 50 a 200 átomos de carbono;
- 10
- R₃ y R₄, idénticos o diferentes, representan independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 25 átomos de carbono, un grupo alcoxi que comprende de 1 a 12 átomos de carbono, un grupo alquileo que comprende de 2 a 6 átomos de carbono, un grupo alquileo hidroxilado que comprende de 2 a 12 átomos de carbono o un grupo alquileo aminado que comprende de 2 a 12 átomos de carbono.

15 De manera ventajosa, el dispersante es una succinimida sustituida de la fórmula (I) o una succinimida sustituida de la fórmula (II) en las que R₂ representa un grupo poliisobutileno.

De manera aún más ventajosa, el dispersante es una succinimida sustituida de la fórmula (II) en la que R₂ representa un grupo poliisobutileno.

De manera aún más ventajosa, el dispersante es una succinimida sustituida de la fórmula (II) en la que:

- 20
- R₁ representa un grupo $-(CH_2)_x-O-(CH_2)_x-OH$;
 - R₂ representa un grupo poliisobutileno,
 - x representa 2,
 - y representa 5.

25 De manera ventajosa, el dispersante según la invención tiene una masa molecular media en peso que varía de 2000 a 15000 daltons, preferiblemente que varía de 2500 a 10000 daltons, ventajosamente de 3000 a 7000 daltons.

De manera igualmente ventajosa, el dispersante tiene, además, una masa molecular media en número superior o igual a 1000 daltons, que preferiblemente varía de 1000 a 5000 daltons, más preferiblemente de 1800 a 3500 daltons, ventajosamente de 1800 a 3000 daltons.

Según la invención, la masa molecular media en número del dispersante se evalúa según la norma ASTM D5296.

30 En un modo de realización preferido de la invención, el contenido en peso de dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons varía de 0,1 a 10 %, preferiblemente de 0,1 a 5 %, ventajosamente de 0,1 a 3 % con respecto al peso total de la composición lubricante.

Como ejemplo de dispersante según la invención, se puede citar OLOA 13000 de la compañía Oronite.

Otros compuestos

35 Aceites de base

Las composiciones lubricantes según la invención pueden contener todo tipo de base lubricante mineral, sintética o natural, animal o vegetal adaptada para su utilización.

40 El aceite o los aceites de base utilizados en las composiciones lubricantes según la presente invención pueden ser aceites de origen mineral o sintético de los grupos I a V según las clases definidas en la clasificación API (o sus equivalentes según la clasificación ATIEL) tal como se resume a continuación, solos o en mezcla. Además, el aceite o los aceites de base utilizados en las composiciones lubricantes según la invención se pueden seleccionar entre los aceites de origen sintético del grupo VI según la clasificación ATIEL. La clasificación API está definida en el American Petroleum Institute 1509 "Engine oil Licensing and Certification System", 17ª edición, septiembre 2012.

	Contenido en saturados	Contenido en azufre	Índice de viscosidad (VI)
Grupo I Aceites minerales	< 90 %	> 0,03 %	80 ≤ VI < 120
Grupo II Aceites hidrocraqueados	≥ 90 %	≤ 0,03 %	80 ≤ VI < 120

ES 2 753 261 T3

Grupo III Aceites hidrocraqueados o hidroisomerizados	$\geq 90 \%$	$\leq 0,03 \%$	≥ 120
Grupo IV	Poli alfa olefinas (PAO)		
Grupo V	Ésteres y otras bases no incluidas en las bases de los grupos I a IV		
Grupo VI*	Poliiolefinas internas (Poly Internal Olefines) (PIO)		

* sólo para la clasificación ATIEL

Los aceites de base minerales según la invención incluyen cualquier tipo de bases obtenidas por destilación atmosférica y al vacío del petróleo crudo, seguidas de operaciones de refinado tales como extracción con disolvente, desasfaltado, desparafinado con disolvente, hidrot ratamiento, hidrocraqueo e hidroisomerización, hidroacabado.

- 5 Los aceites de base de las composiciones lubricantes según la presente invención también pueden ser aceites sintéticos, tales como las polialfaolefinas (PAO) o ciertos ésteres de ácidos carboxílicos y de alcoholes, especialmente ésteres de polioles.

- 10 Las polialfaolefinas utilizadas como aceites de base, se obtienen por ejemplo, a partir de monómeros que tienen de 4 a 32 átomos de carbono (por ejemplo, octeno, deceno), y tienen una viscosidad a 100 °C comprendida entre 1,5 y 15 cSt, medida según la norma ASTM D445. También se pueden emplear mezclas de aceites sintéticos y minerales.

No existe ninguna limitación en cuanto al empleo de esta o aquella base lubricante para realizar las composiciones lubricantes según la invención, excepto que deben tener propiedades adecuadas, especialmente de viscosidad, índice de viscosidad, contenido en azufre, resistencia a la oxidación, para utilización en una caja de cambios, en particular en una caja de cambios de vehículos automóviles, especialmente en una caja de cambios manual.

- 15 Ventajosamente, el aceite de base tiene un punto de inflamación superior o igual a 150 °C, preferiblemente superior o igual a 170 °C, incluso más preferiblemente superior o igual a 190 °C.

- 20 Ventajosamente, el aceite de base se selecciona del grupo formado por las bases del grupo I, las bases del grupo II, las bases del grupo III, las bases del grupo IV, las bases del grupo V de la clasificación API (o sus equivalentes según la clasificación ATIEL) y sus mezclas. Además, el aceite de base se puede seleccionar entre las bases del grupo VI de la clasificación ATIEL.

En un modo de realización de la invención, el aceite de base se selecciona del grupo formado por las bases de grupo III, las bases de grupo IV, las bases de grupo V de la clasificación API y sus mezclas.

En un modo de realización preferido de la invención, el aceite de base es una mezcla de bases del grupo IV y del grupo V de la clasificación API.

- 25 En un modo de realización preferido de la invención, el aceite de base se selecciona entre las polialfaolefinas (PAO) y los ésteres, preferiblemente los ésteres de polioles o sus mezclas.

En un modo de realización más preferido de la invención, el aceite de base es una mezcla de al menos una polialfaolefina y de al menos un éster, preferiblemente un éster de polioles.

- 30 En un modo de realización de la invención, el aceite de base o los aceites de base pueden representar al menos 50 % en masa, con respecto a la masa total de la composición lubricante, preferiblemente al menos 60 %, o incluso al menos 70 %. Típicamente, representan entre el 75 y el 99,89 % en peso, con respecto al peso total de las composiciones lubricantes según la invención.

- 35 Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen una viscosidad cinemática a 100 °C, medida según la norma ASTM D445 comprendida entre 4 y 41 cSt, según la clasificación SAE J 306, preferiblemente entre 4,1 y 32,5 cSt.

Los grados preferidos son todos los grados comprendidos entre SAE 75W y SAE 140, especialmente los grados SAE 75W, SAE 75W-80 y SAE 75W-90.

Preferiblemente, las composiciones lubricantes según la invención tienen un índice de viscosidad (VI) superior a 95 (medido según la norma ASTM 2270).

- 40 En un modo de realización preferido, la invención tiene por objeto un aceite de transmisión que comprende una composición lubricante según la invención.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para la composición lubricante se aplica también al aceite de transmisión según la invención.

Aditivos suplementarios

- 5 Las composiciones lubricantes según la invención pueden contener también todo tipo de aditivos adecuados para su utilización en las formulaciones de aceites para transmisiones, por ejemplo, uno o varios aditivos seleccionados entre los dispersantes suplementarios, los polímeros que mejoran el índice de viscosidad, los antioxidantes, los inhibidores de corrosión, los modificadores de fricción o los antiespumantes, solos o en mezclas, presentes en los contenidos habituales requeridos para la aplicación.
- Los dispersantes suplementarios se seleccionan entre los dispersantes diferentes de los dispersantes que tienen una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons.
- 10 Estos dispersantes suplementarios pueden garantizar especialmente el mantenimiento en suspensión y la evacuación de los contaminantes sólidos insolubles constituidos por los productos secundarios de oxidación y de combustión sin quemar (hollines) que se forman cuando una composición lubricante está en funcionamiento.
- En un modo de realización de la invención, los dispersantes suplementarios se pueden seleccionar de los grupos formados por las succinimidias diferentes de los compuestos de la fórmula (I) o (II) que tienen una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons o las bases de Mannich.
- 15 En un modo de realización, la composición lubricante según la invención puede comprender además al menos un aditivo suplementario seleccionado entre los polímeros que mejoran el índice de viscosidad, los antioxidantes y sus mezclas.
- Los polímeros que mejoran el índice de viscosidad se pueden seleccionar entre los polímeros aparte del dispersante según la invención.
- 20 Los polímeros que mejoran el índice de viscosidad se pueden seleccionar en el grupo de los polímeros estables al cizallamiento, preferiblemente en el grupo constituido por los copolímeros de etileno y de alfa-olefina, especialmente los copolímeros de etileno/propileno.
- En un modo de realización preferido de la invención, el aditivo suplementario es un polímero que mejora el índice de viscosidad seleccionado entre los copolímeros de etileno y de alfa-olefina.
- 25 Los antioxidantes se pueden seleccionar entre los antioxidantes aminados, preferiblemente las difenilaminas, en particular las dialquilfenilaminas, tales como las octadifenilaminas, las fenil-alfa-naftilaminas, los antioxidantes fenólicos (dibutilhidroxitolueno BHT y derivados) o los antioxidantes sulfurados (fenatos sulfurizados).
- En un modo de realización preferido de la invención, el aditivo suplementario es un antioxidante seleccionado entre las dialquilfenilaminas, los antioxidantes fenólicos, solos y sus mezclas.
- 30 Los modificadores de fricción pueden ser compuestos que aportan elementos metálicos diferentes de las nanopartículas metálicas según la invención o bien un compuesto sin cenizas. Entre los compuestos que aportan elementos metálicos, se pueden citar los complejos de metales de transición tales como Mo, Sb, Sn, Fe, Cu, Zn, cuyos ligandos pueden ser compuestos hidrocarbonados que contienen átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo, tales como los ditiocarbamatos o ditiolfosfatos de molibdeno. Los modificadores de fricción sin cenizas son de origen orgánico y se pueden seleccionar entre los monoésteres de ácidos grasos y de polioles, las aminas alcoxiladas, las aminas alcoxiladas grasas, los fosfatos de amina, los alcoholes grasos, los epóxidos grasos, los epóxidos grasos de borato, las aminas grasas o los ésteres de glicerol de ácido graso. Por "graso" se entiende en el sentido de la presente invención, un grupo hidrocarbonado que comprende de 8 a 24 átomos de carbono.
- 35 En un modo de realización preferido de la invención, el aditivo suplementario es un modificador de fricción seleccionado entre los ditiocarbamatos de molibdeno, los fosfatos de aminas y los alcoholes grasos, solos o en mezcla.
- 40 Los aditivos anticorrosión se pueden seleccionar entre los derivados fenólicos, en particular los derivados fenólicos etoxilados y sustituidos por grupos alquilo en posición orto. Los inhibidores de corrosión pueden ser derivados del dimercaptotiadiazol.
- 45 En otro modo de realización preferido de la invención, el aditivo suplementario comprende una mezcla de un antioxidante y de un polímero que mejora el índice de viscosidad seleccionado entre el grupo formado por los copolímeros de etileno de alfaolefinas, especialmente los copolímeros de etileno/propileno.
- En otro modo de realización preferido de la invención, el aditivo suplementario comprende una mezcla de un antioxidante aminado, de un antioxidante fenólico y de un polímero que mejora el índice de viscosidad seleccionado entre los copolímeros de etileno y de alfa-olefina.
- 50 En un modo de realización de la invención, la relación másica (nanopartículas metálicas:dispersante) varía de 1/50 a 10/1, preferiblemente de 1/50 a 5/1, más preferiblemente de 1/30 a 5/1, ventajosamente de 1/10 a 5/1.
- La invención tiene también por objeto una composición lubricante que comprende:

- de 50 a 99,89 % de al menos un aceite de base,
- de 0,01 a 2 % de nanopartículas metálicas,
- de 0,1 a 10 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons.

5 El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para el aceite de base, para las nanopartículas metálicas y para el dispersante se aplican también a la composición lubricante que acaba de citarse.

En un modo de realización, la invención tiene igualmente por objeto una composición lubricante que comprende:

- de 50 a 99,79 % de al menos un aceite de base,
- de 0,01 a 2 % de nanopartículas metálicas,

10 – de 0,1 a 10 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons,

- de 0,1 a 10 % de al menos un aditivo suplementario, preferiblemente de 2 a 5 %, específicamente 3,5 %.

El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para el aceite de base, para las nanopartículas metálicas, para el dispersante y para el aditivo suplementario se aplica también a la composición lubricante que acaba de citarse.

15

La invención tiene también por objeto una composición lubricante que consiste esencialmente en:

- 50 a 99,9 % de al menos un aceite de base,
- 0,01 a 2 % de nanopartículas metálicas,

20 – 0,1 a 10 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons.

El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para el aceite de base, para las nanopartículas metálicas y para el dispersante se aplica también a la composición lubricante que acaba de citarse.

En un modo de realización, la invención tiene también por objeto una composición lubricante que consiste esencialmente en:

- 25
- 50 a 99,79 % de al menos un aceite de base,
 - 0,01 a 2 % de nanopartículas metálicas,
 - 0,1 a 10 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons,
 - 0,1 a 10 % de al menos un aditivo suplementario, preferiblemente 2 a 5 %, específicamente 3,5 %.

30 El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para el aceite de base, para las nanopartículas metálicas, para el dispersante y para el aditivo suplementario se aplica también a la composición lubricante que acaba de citarse.

La invención tiene también por objeto una composición de tipo concentrado en aditivos que comprende:

- de 1 a 15 % de nanopartículas de disulfuro de tungsteno,

35 – de 5 a 99 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons.

El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para las nanopartículas de disulfuro de tungsteno y para el dispersante se aplica también a la composición que acaba de citarse. Ventajosamente, las nanopartículas de disulfuro de tungsteno tienen una estructura de tipo fullerenó.

40 En un modo de realización, la invención se refiere a una composición de tipo concentrado de aditivos que comprende:

- de 1 a 15 % de nanopartículas de disulfuro de tungsteno,

- de 15 a 89 % de al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons,
- de 10 a 59 % de al menos un aditivo suplementario.

5 El conjunto de las características y preferencias presentadas anteriormente para las nanopartículas de disulfuro de tungsteno, para el dispersante y para el aditivo suplementario se aplica también a la composición que acaba de citarse. Ventajosamente, las nanopartículas de disulfuro de tungsteno tienen una estructura de tipo fullereno.

10 En un modo de realización de la invención, a la composición de tipo concentrado de aditivos según la invención se puede añadir al menos un aceite de base para obtener una composición lubricante según la invención. Ventajosamente, el aceite de base se selecciona del grupo formado por las bases de grupo III, las bases de grupo IV, las bases de grupo V de la clasificación API y sus mezclas.

15 En un modo de realización preferido de la invención, el aceite de base es una mezcla de bases del grupo IV y del grupo V de la clasificación API, preferiblemente el aceite de base se selecciona entre las polialfaolefinas (PAO) y los ésteres y su mezcla. En un modo de realización más preferido de la invención, el aceite de base es una mezcla de al menos una polialfaolefina y de al menos un éster, preferiblemente un éster de polioles.

15 Las piezas

La composición lubricante según la invención puede lubricar al menos una pieza mecánica o un órgano mecánico, especialmente cojinetes, engranajes, juntas de cardán, transmisiones, el sistema de pistones/segmentos/camisas, los árboles de levas, el embrague, las cajas de cambios manuales o automáticas, los puentes, los balancines, los cárteres etc.

20 En un modo de realización preferido, la composición lubricante según la invención puede lubricar una pieza mecánica o un órgano metálico de las transmisiones, del embrague, de las cajas de cambios manuales o automáticas, preferiblemente manuales.

25 La invención tiene también por objeto un procedimiento de reducción del descascarillado de una pieza mecánica, preferiblemente de un órgano de transmisión, ventajosamente de una caja de cambios o de un puente, que comprende al menos poner en contacto la pieza mecánica con una composición lubricante tal como se ha definido anteriormente u obtenida a partir de la composición de tipo concentrado de aditivos tal como se ha definido anteriormente.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para la composición lubricante se aplica también al procedimiento de reducción del descascarillado de una pieza mecánica según la invención.

30 La invención tiene también por objeto la utilización de una composición lubricante según la invención para la lubricación de cajas de cambios o de puentes, preferiblemente de las cajas de cambios de vehículos automóviles.

En un modo de realización preferido, la invención se refiere al uso de una composición lubricante según la invención para la lubricación de las cajas de cambios manuales de vehículos automóviles.

35 El conjunto de las características y preferencias presentadas para la composición lubricante se aplica también a la utilización para la lubricación de las cajas de cambios según la invención.

La invención tiene también por objeto la utilización de una composición lubricante según la invención para la reducción del descascarillado de una pieza mecánica, preferiblemente de un órgano de transmisión, más preferiblemente de una caja de cambios o de un puente.

40 En un modo de realización preferido, la invención se refiere al uso de una composición lubricante según la invención para la reducción del descascarillado de una caja de cambios manual.

El conjunto de las características y preferencias presentadas para la composición lubricante se aplica también a la utilización para la reducción del descascarillado según la invención.

Los diferentes objetivos de la presente invención y sus implementaciones se entenderán mejor con la lectura de los ejemplos que siguen. Estos ejemplos se dan solo a título indicativo, sin carácter limitativo.

45 **Figuras**

50 La figura 1 muestra un banco de recirculación de potencia que comprende una caja de cambios falsa (111), un motor eléctrico (112), un par medidor (113), un dispositivo de ajuste de par (114), un caja de cambios que comprende el par a ensayar (115), un diferencial (116), un eje secundario (117), un eje primario (118), un sistema de detección de la aparición de cascarillas (119), la quinta velocidad (120), la marcha atrás (121), la cuarta velocidad (122), la tercera velocidad (123), la segunda velocidad (124), la primera velocidad (125) y una correa de transmisión (126).

La figura 2 es una fotografía de un cárter de caja de cambios después de 600 h de ensayo sobre un banco de recirculación de potencia con una composición según la invención.

La figura 3 es una fotografía de un cárter de caja de cambios después de 400 h de ensayo sobre un banco de recirculación de potencia con una composición fuera de la invención.

5 Ejemplos:

Ejemplo 1: evaluación de la estabilidad de las composiciones lubricantes según la invención

Se trata de evaluar la estabilidad de las composiciones lubricantes según la invención mediante el seguimiento a lo largo del tiempo, de la concentración en nanopartículas de disulfuro de tungsteno en la fase sobrenadante de la composición.

10 Para esto, se han preparado diferentes composiciones lubricantes a partir de los siguientes compuestos:

- un aceite de base de grupo III,

- una mezcla de nanopartículas de disulfuro de tungsteno que contiene un 20 % de materia activa en un aceite (NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials)

15 - dispersante 1: dispersante de tipo PIB succinimida con una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 1921 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 1755 Da,

- dispersante 2: dispersante de tipo PIB succinimida con una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 1514 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 1328 Da,

20 - dispersante 3: dispersante de tipo éster de succinimida con una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 1132 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 1046 Da,

25 - dispersante 4: dispersante según la invención de tipo PIB succinimida con una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 6370 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 2850 Da (OLOA 13000 de la compañía Oronite),

- dispersante 5: dispersante según la invención de tipo PIB succinimida con una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 3085 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 1805 Da.

30 Las diferentes composiciones L₁ a L₅ se describen en la tabla I; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máxicos.

Tabla I

Composiciones	L ₁ (comparativo)	L ₂ (comparativo)	L ₃ (comparativo)	L ₄ (invención)	L ₅ (invención)
Aceite de base de grupo II	89	89	89	89	89
Nanopartículas de disulfuro de tungsteno (NanoLub Gear Oil Concentrate)	1	1	1	1	1
Dispersante 1	10				
Dispersante 2		10			
Dispersante 3			10		
Dispersante 4				10	
Dispersante 5					10

Cada una de las composiciones L₁ a L₅ ha sido preparada según el siguiente procedimiento:

- adición del dispersante,

- adición de la dispersión de nanopartículas de disulfuro de tungsteno,
 - agitación magnética durante 1 h,
 - adición del aceite de base,
 - agitación con calentamiento a 60-70 °C durante 1 h,
- 5
- agitación sin calentamiento durante una noche (aproximadamente 16 h),
 - baño de ultrasonidos durante 15 min.

El protocolo para realizar el seguimiento a lo largo del tiempo de la concentración en nanopartículas de disulfuro de tungsteno en la fase sobrenadante para cada una de las composiciones L₁ a L₅ se define como sigue:

- 10
- i) Curva de calibración a t = 0 h, que da la absorbancia en función del contenido en nanopartículas de disulfuro de tungsteno,
 - ii) 3 a 4 muestras de masas diferentes de la composición después de agitación en el baño de ultrasonidos durante 15 min,
 - iii) Adición de 20 ml de ciclohexano,
 - iv) Medida de la absorbancia (longitud de la onda fijada a 490 nm),
- 15
- v) Trazado de la curva de absorbancia en función de la concentración en nanopartículas de disulfuro de tungsteno (calculada a partir de la masa tomada, de la concentración inicial de nanopartículas en la composición, del volumen de ciclohexano añadido y de la densidad del ciclohexano); la curva así formada es una recta que representa la recta patrón característica de la composición analizada,
 - vi) Colocación en probeta de 100 ml de la composición y almacenaje a temperatura ambiente,
- 20
- vii) Muestreo de una masa a pesar y adición de 20 ml de ciclohexano,
 - viii) Medida de la absorbancia (longitud de onda fijada a 490 nm),
 - ix) Cálculo de la concentración de nanopartículas en la fase sobrenadante a partir de la recta patrón,
 - x) Repetición de las etapas vi) a ix) a intervalos regulares en el tiempo, lo que permite determinar la concentración en nanopartículas de disulfuro de tungsteno en la fase sobrenadante en función del tiempo.
- 25
- Los resultados se reúnen en la tabla II y corresponden a la concentración másica de nanopartículas de disulfuro de tungsteno en la fase sobrenadante; se expresan como porcentaje másico.

Cuanto más elevado es el porcentaje y más próximo a 1, mejor es la dispersión de las nanopartículas de disulfuro de tungsteno en la composición lubricante y, por lo tanto, mejor es la estabilidad de la composición lubricante.

Tabla II

	9 a 15 días	29 a 35 días	49 a 55 días	Más de 100 días
L ₁	0,01	0,01	0	0
L ₂	0,06	0,03	0,01	0,01
L ₃	0,14	0,01	0,02	0,01
L ₄	0,77	0,75	0,61	0,34
L ₅	0,96	0,69	0,79	0,28

- 30
- Los resultados muestran que las composiciones lubricantes según la invención L₄ y L₅, que comprenden 0,2 % en peso de nanopartículas de disulfuro de tungsteno y un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons, presentan una estabilidad mejorada con respecto a las composiciones lubricantes que comprenden 0,2 % en peso de nanopartículas de disulfuro de tungsteno y un dispersante que tiene una masa molecular media en peso inferior a 2000 daltons.
- 35

Se debe observar que esta estabilidad perdura en el tiempo para las composiciones lubricantes según la invención L₄ y L₅, lo que no ocurre en absoluto para las otras composiciones L₁, L₂ y L₃.

Ejemplo 2: evaluación de las propiedades de fricción de las composiciones lubricantes según la invención

Se trata aquí de evaluar el impacto de la combinación de nanopartículas de disulfuro de tungsteno y de un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons sobre las propiedades de fricción de una composición lubricante mediante un ensayo de laboratorio Cameron Plint Frottement por medio de un tribómetro alternativo Cameron-Plint TE-77.

- 5 Para esto, se prepararon dos composiciones lubricantes a partir de los siguientes compuestos:
- aceite de base 1: aceite de base de tipo polialfaolefina PAO 8 con una viscosidad cinemática medida a 100 °C de 8 mm²/s,
 - aceite de base 2: éster de poliol (Priolube 3970 de la compañía Croda),
 - polímero 1: copolímero de etileno/propileno (Lucant HC600 de la compañía Mitsui Chemicals),
- 10 - polímero 2: poli alfa olefina (Spectrasyn 1000 de la compañía Exxon),
- antiespumante siliconado,
 - una mezcla de nanopartículas de disulfuro de tungsteno con un 20 % de materia activa en un aceite (NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials),
- 15 - dispersante: dispersante según la invención de tipo PIB succinimida que tiene una masa molecular media en peso medida según la norma ASTM D5296 igual a 6370 Da y una masa molecular en número medida según la norma ASTM D5296 igual a 2850 Da (OLOA 13000 de la compañía Oronite),
- modificador de fricción: ditiocarbamato de molibdeno (Molyvan 855 de la compañía Vanderbilt),
 - paquete de aditivos 1 (Anglamol 2198 de la compañía Lubrizol) que contiene además una mezcla de un antioxidante aminado y de un antioxidante fenólico.
- 20 Las diferentes composiciones lubricantes L₆ a L₇ se describen en la tabla III; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máxicos.

Tabla III

Composiciones	L ₆ (comparativo)	L ₇ (invención)
Aceite de base 1	62,95	61,95
Aceite de base 2	15	15
Polímero 1	10	10
Polímero 2	5	5
Antiespuma	0,05	0,05
Nanopartículas de disulfuro de tungsteno (NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials)		2
Dispersante		2
Modificador de fricción	0,5	0,5
Paquete de aditivos 1	6,5	3,5
Viscosidad cinemática a 100 °C medida según la norma ASTM D445 (mm ² /s)	14,5	14,5

- 25 La composición L₆ es una composición lubricante utilizada convencionalmente para lubricar las transmisiones, y especialmente las cajas de cambios de los vehículos automóviles.

La viscosidad cinemática a 100 °C de las composiciones L₆ y L₇ ha sido ajustada para que sea idéntica, especialmente por el contenido en aceites de base 1, de modo que se puedan comparar estas dos composiciones.

- 30 El coeficiente de fricción de cada composición ha sido evaluado por un ensayo de laboratorio Cameron Plint Frottement por medio de un tribómetro alternativo de tipo Cameron-Plint TE-77. El banco de ensayo está constituido por un tribómetro de cilindro/plano sumergido en la composición lubricante a analizar. El coeficiente de fricción se controla a lo largo del ensayo por la medida del esfuerzo tangencial sobre el esfuerzo normal. Se aplica un cilindro (SKF 100C6) de 10 mm de longitud y 7 mm de diámetro sobre el plano de acero en inmersión en la composición lubricante a ensayar, la temperatura de la composición lubricante se fija en cada ensayo. Se aplica un movimiento

alternativo sinusoidal con una frecuencia definida. Cada medida se realiza con una duración de 100 segundos a lo largo del ensayo.

Los valores del coeficiente de fricción medio tomados a diferentes temperaturas, cargas y velocidades y para cada una de las composiciones L₆ y L₇ se muestran en la tabla IV.

5 Tabla IV

	L ₆ (comparativo)	L ₇ (invención)
Coeficiente de fricción medio a 60 °C	0,087	0,082
Coeficiente de fricción medio a 100 °C	0,089	0,104
Coeficiente de fricción medio bajo una carga de 650 mPa	0,072	0,078

El coeficiente de fricción medio a 60 °C ha sido medido bajo diferentes cargas que varían de 300 MPa a 650 MPa y a diferentes velocidades que varían de 70 mm/s a 550 mm/s.

10 El coeficiente de fricción medio a 100 °C ha sido medido bajo diferentes cargas que varían de 300 MPa a 650 MPa y a diferentes velocidades que varían de 70 mm/s a 550 mm/s.

El coeficiente de fricción medio bajo una carga de 640 MPa ha sido medido a diferentes temperaturas que varían de 60 °C a 140 °C y a diferentes velocidades que varían de 70 mm/s a 550 mm/s.

15 Los resultados muestran que la presencia de la combinación de nanopartículas de disulfuro de tungsteno y de un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons según la invención en una composición lubricante no alteran o alteran muy poco las propiedades de fricción de esta composición.

Ejemplo 3: evaluación de las propiedades anti-descascarillado de las composiciones lubricantes según la invención

Se trata aquí de evaluar las propiedades anti-descascarillado de una composición lubricante según la invención mediante la implementación de un ensayo sobre banco con recirculación de potencia.

20 Para este propósito, se prepararon la composición lubricante según la invención L₈ y la composición L₉ fuera de la invención cuyas composiciones se describen en la tabla V; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máxicos.

Tabla V

Composiciones	L ₈ (invención)	L ₉ (comparativo)
Aceite de base 1	62,45	62,45
Aceite de base 2	15	15
Polímero 1	10	10
Polímero 2	5	5
Antiespuma	0,05	0,05
Nanopartículas de disulfuro de tungsteno (NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials)	2	
Dispersante	2	
Paquete de aditivos 1	3,5	3,5
Paquete de aditivos 2		4

25 Los aceites de base 1 y 2, los polímeros 1 y 2, el agente antiespuma, el dispersante y el paquete de aditivos 1 son idénticos a los descritos en el ejemplo 2. El paquete de aditivos 2 (Anglamol 2190 de la compañía Lubrizol) comprende un ditiofosfato de zinc como modificador de fricciones.

El banco con recirculación de potencia se representa en la Figura 1

Una caja de cambios Renault JR5 está instalada en un circuito de recirculación de potencia y se carga por un sistema de torsión, estando embragada la caja de cambios en la tercera velocidad.

La máquina se pone en funcionamiento por medio de un motor eléctrico para obtener una velocidad de rotación de 3000 rpm con un par de 148 N.m a la entrada de la caja de cambios.

El criterio de evaluación, y por lo tanto la pieza crítica a evaluar (como resultado de la carga soportada), es el piñón de ataque del árbol secundario.

- 5 La caja de cambios se inspecciona a intervalos regulares de aproximadamente 150 h después del desmontaje y puntuación visual. La puntuación visual se lleva a cabo sobre la puntuación "Chrysler" para detectar la presencia de cascarillas sobre el dentado del piñón de ataque, además con un seguimiento vibratorio permanente para detectar la aparición de descascarillado en la caja de cambios en funcionamiento.

- 10 La puntuación "Chrysler" consiste en observar el estado del dentado del piñón de ataque después del ensayo. Cada diente del piñón se examina así con el fin de detectar la presencia eventual de un descascarillado o descascarillados y se atribuye un crédito a cada descascarillado.

La puntuación se define como sigue:

- Puntuación = 0 si la superficie del descascarillado (SE) sobre un diente vale 0 mm²
 - Puntuación = 0,4 si $SE \leq 1 \text{ mm}^2$
 - 15 - Puntuación = 1,3 si $1 < SE \leq 3 \text{ mm}^2$
 - Puntuación = 4 si $3 < SE \leq 7 \text{ mm}^2$
 - Puntuación = 12 si $7 < SE \leq 16 \text{ mm}^2$
 - Puntuación = 36 si $16 < SE < 36 \text{ mm}^2$
 - Puntuación = 108 si $SE \geq 36 \text{ mm}^2$
- 20 La puntuación total se basa en la siguiente fórmula: $0,4 \times A + 1,3 \times B + 4 \times C + 12 \times D + 36 \times E + 108 \times F$ en la que A, B, C, D, E y F representan el número de dientes al mismo nivel de degradación, sobre un mismo piñón.

El seguimiento vibratorio consiste en colocar un acelerómetro cerca de la pieza de ensayo y anotar la intensidad de las vibraciones en funcionamiento. En caso de degradación de una pieza, la intensidad vibratoria aumenta. Bastará con fijar un umbral para detener el aparato y verificar la aparición de cascarillas sobre el dentado.

- 25 Para evitar una degradación inoportuna del piñón que no estaría relacionada con el lubricante (sino con los desechos metálicos causados por la degradación de las otras piezas), los cojinetes del eje y el piñón de la tercera velocidad normalmente se reemplazan cada 150 h.

- 30 El ensayo se para cuando se observa una cascarilla de 12 mm² como máximo y/o cuando se observan 80 mm² de superficie descascarillada en total y/o a las 312 h cuando no se ha producido ningún descascarillado durante este tiempo.

Los resultados del ensayo obtenidos con la composición lubricante L₈ son los siguientes:

- el ensayo ha transcurrido durante 600 h sin ninguna sustitución de piezas en la caja y sin observar el menor descascarillado ni sobre el piñón de ataque ni sobre el piñón de la tercera velocidad,
 - no se observó ningún depósito excesivo de nanopartículas de disulfuro de tungsteno en el cárter.
- 35 En cuanto a la composición lubricante L₉, el ensayo tuvo que detenerse al cabo de 125 h, por haberse observado varios descascarillados.

Ejemplo 4: evaluación de las propiedades de estabilidad después de la utilización de las composiciones lubricantes según la invención

- 40 Se trata aquí de evaluar el riesgo de depósito de nanopartículas contenidas en una composición según la invención después de la implementación de un ensayo sobre banco con recirculación de potencia.

Para esto, se han preparado la composición lubricante según la invención L₁₀ y la composición L₁₁ fuera de la invención cuyas composiciones se describen en la tabla VI; los porcentajes indicados corresponden a porcentajes máxicos.

Tabla VI

Composiciones	L ₁₀ (invención)	L ₁₁ (comparativo)
Aceite de base 1	60,45	62,45
Aceite de base 2	15	15
Polímero 1	10	10
Polímero 2	5	5
Antiespuma	0,05	0,05
Nanopartículas de disulfuro de tungsteno (NanoLub Gear Oil Concentrate comercializado por la compañía Nanomaterials)	4	4
Dispersante	2	
Paquete de aditivos 1	3,5	3,5

Los aceites de base 1 y 2, los polímeros 1 y 2, el agente antiespuma, el dispersante y el paquete de aditivos 1 son idénticos a los descritos en el ejemplo 2.

Las condiciones de ensayo son idénticas a las descritas en el ejemplo 3.

- 5 La figura 2 muestra que no se ha observado ningún depósito excesivo (200) de nanopartículas de disulfuro de tungsteno en el cárter después del ensayo con la composición según la invención L₁₀.

En cuanto a la composición L₁₁, la figura 3 muestra un depósito excesivo (300) de nanopartículas de disulfuro de tungsteno en el cárter después del ensayo con la composición L₁₁, pudiendo provocar así el riesgo de obstruir los orificios de lubricación de los cojinetes o incluso de los sincronizadores. .

- 10 Por lo tanto, los ejemplos anteriores muestran que las composiciones lubricantes según la invención presentan a la vez una buena estabilidad en el tiempo y buenas propiedades anti-descascarillado, mientras conservan propiedades satisfactorias de reducción de las fricciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición lubricante que comprende al menos un aceite de base, al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons en un contenido en peso que varía de 0,1 a 10 % con respecto al peso total de la composición lubricante, siendo seleccionado el dispersante entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida, y nanopartículas metálicas en un contenido en peso que varía de 0,01 a 2 % con respecto al peso total de la composición lubricante, siendo las nanopartículas metálicas poliedros concéntricos con una estructura multicapas o en láminas, y dichas nanopartículas metálicas sólidas tienen una estructura de tipo fullereno y se representan por la fórmula MX_n , en la cual M representa un metal de transición, X un calcógeno, con $n = 2$ o $n = 3$ en función del estado de oxidación del metal de transición M.
- 10 2. Composición lubricante según la reivindicación 1, en la cual el metal del que está constituida la nanopartícula metálica se selecciona entre el grupo formado por tungsteno, molibdeno, circonio, hafnio, platino, renio, titanio, tantalio, niobio, zinc, cerio, aluminio, indio y estaño.
- 15 3. Composición lubricante según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la cual las nanopartículas metálicas se seleccionan del grupo formado por MoS_2 , $MoSe_2$, $MoTe_2$, WS_2 , WSe_2 , ZrS_2 , $ZrSe_2$, HfS_2 , $HfSe_2$, PtS_2 , ReS_2 , $ReSe_2$, TiS_3 , ZrS_3 , $ZrSe_3$, HfS_3 , $HfSe_3$, TiS_2 , TaS_2 , $TaSe_2$, NbS_2 , $NbSe_2$ y $NbTe_2$, preferiblemente entre MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 , WSe_2 , ventajosamente WS_2 .
- 20 4. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el contenido en peso de nanopartículas metálicas varía de 0,05 a 2 %, preferiblemente de 0,1 a 1 %, ventajosamente de 0,1 a 0,5 % con respecto al peso total de la composición lubricante.
- 25 5. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el tamaño medio de las nanopartículas metálicas varía de 5 a 600 nm, preferiblemente de 20 a 400 nm, ventajosamente de 50 a 200 nm, siendo determinado el tamaño medio de las nanopartículas metálicas utilizando imágenes obtenidas por micrografía electrónica de transmisión o por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, siendo el tamaño medio el valor de la mediana del histograma de distribución de los tamaños medidos de las partículas sólidas.
- 30 6. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el dispersante se selecciona entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida sustituido o los compuestos que comprenden al menos dos grupos succinimida sustituidos, estando conectados los grupos succinimida a nivel de su vértice y llevando un átomo de nitrógeno por un grupo de poliamina.
- 35 7. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el dispersante tiene una masa molecular media en peso que varía de 2000 a 15000 daltons, preferiblemente que varía de 2500 a 10000 daltons, ventajosamente de 3000 a 7000 daltons.
- 40 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el dispersante tiene además una masa molecular media en número superior o igual a 1000 daltons, preferiblemente que varía de 1000 a 5000 daltons, más preferiblemente de 1800 a 3500 daltons, ventajosamente de 1800 a 3000 daltons.
- 45 9. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el contenido en peso de dispersante varía de 0,1 a 5 %, ventajosamente de 0,1 a 3 % con respecto al peso total de la composición lubricante.
10. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la cual el aceite de base se selecciona entre las polialfaolefinas o los ésteres, preferiblemente los ésteres de polioles o sus mezclas.
11. Composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende al menos un aditivo suplementario seleccionado entre los polímeros que mejoran el índice de viscosidad y los antioxidantes o sus mezclas, siendo seleccionados los polímeros que mejoran el índice de viscosidad entre los copolímeros de etileno y de alfa-olefinas, especialmente los copolímeros de etileno y de propileno, preferiblemente el aditivo suplementario es un antioxidante seleccionado entre las dialquilfenilaminas, los antioxidantes fenólicos o sus mezclas.
12. Utilización de una composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en un aceite de transmisión.
13. Utilización de una composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la lubricación de las cajas de cambios o de los puentes, preferiblemente de las cajas de cambios de vehículos automóviles, siendo las cajas de cambios preferiblemente cajas de cambios manuales.
14. Utilización de una composición lubricante según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la reducción del descascarillado de una pieza mecánica, preferiblemente de un órgano de transmisión, más preferiblemente de una caja de cambios o de un puente, ventajosamente de una caja de cambios manual.

- 5 15. Composición de tipo concentrado de aditivos que comprende nanopartículas de disulfuro de tungsteno en un contenido en peso que va de 1 a 15 % con respecto al peso total de la composición y al menos un dispersante que tiene una masa molecular media en peso superior o igual a 2000 daltons en un contenido en peso que va de 5 a 99 % con respecto al peso total de la composición, siendo seleccionado el dispersante entre los compuestos que comprenden al menos un grupo succinimida.

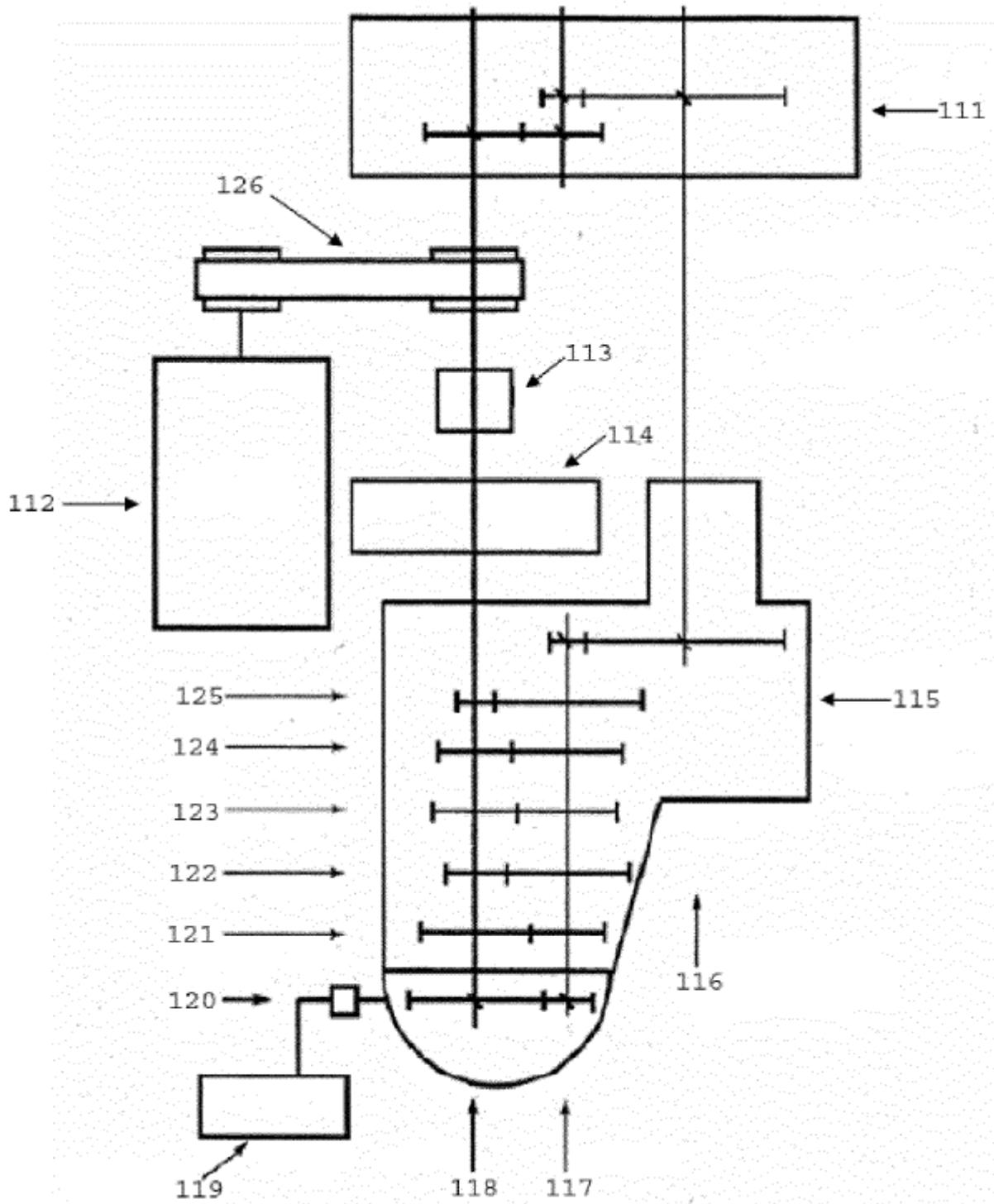


Fig 1

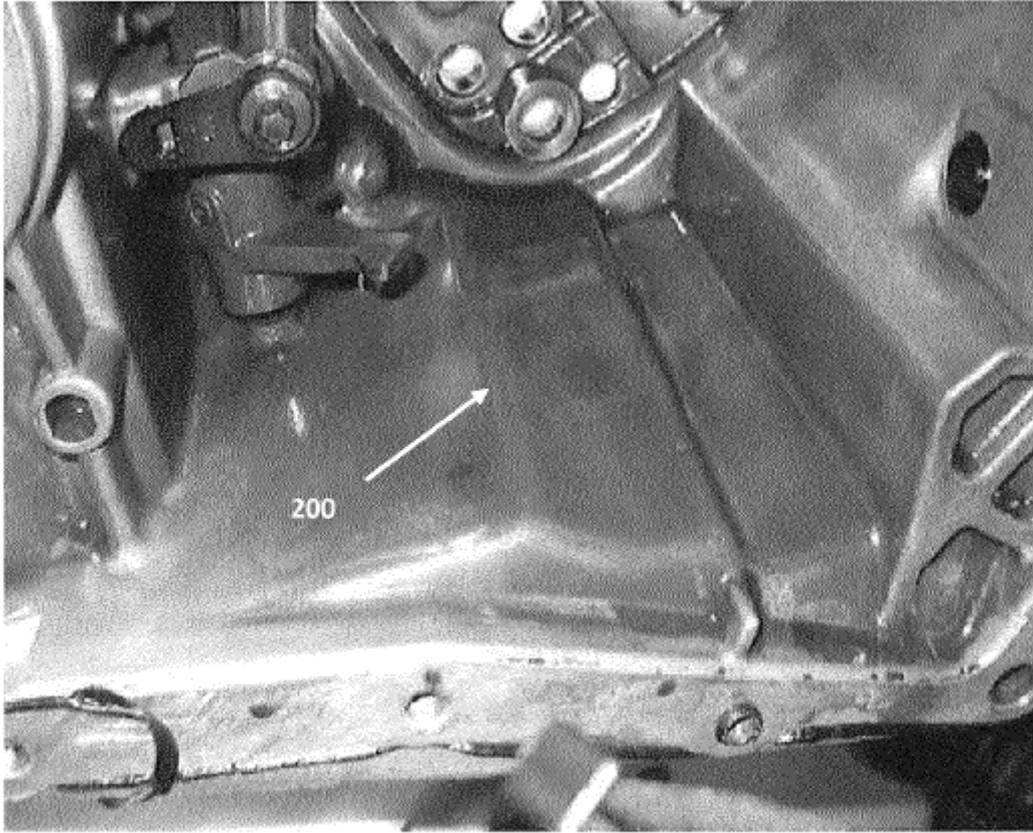


Fig 2

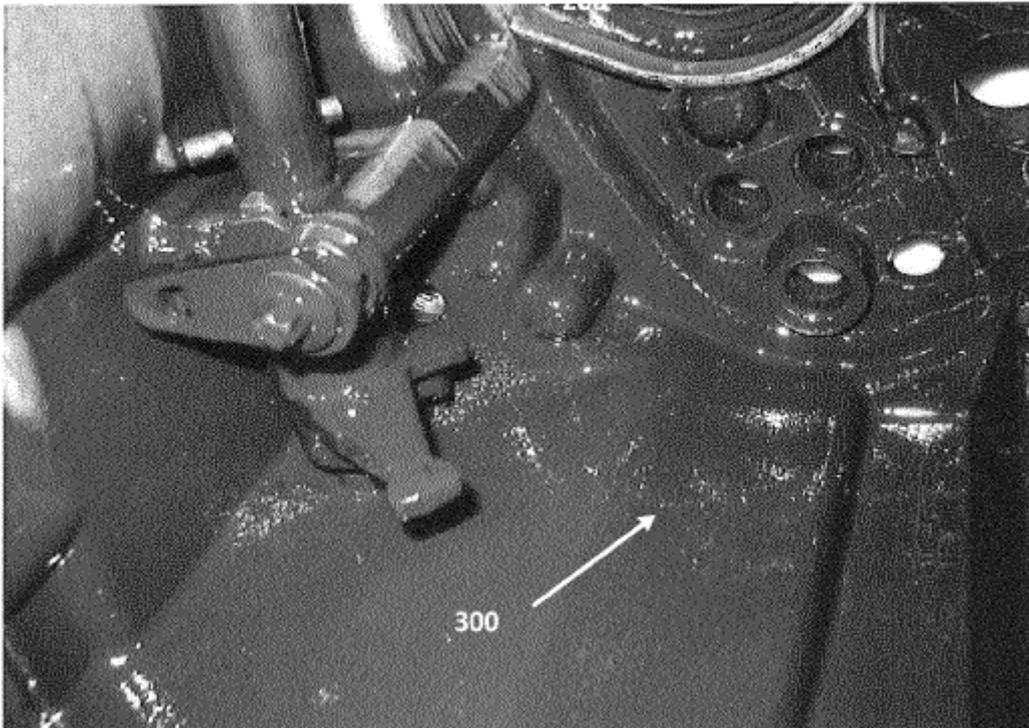


Fig 3